(2)

L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

AN 2004-250697 [24] WPINDEX

DNN N2004-198660 DNC C2004-098848

Conductive elastomer used as molding material for electric-electronic component contains electroconductive substance and block polymer comprising polyolefin block and hydrophilic polymer block with preset volume-resistivity.

DC A17 A85 L03 X12

PA (SANN) SANYO CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 2003342483 A 20031203 (200424) * 29 C08L101-00 <--

ADT JP 2003342483 A JP 2003-77182 20030320

PRAI JP 2002-77653

20020320

[C ICM C08L101-00

ICS C08G081-02; C08K003-00; C08L023-00; H01B001-20

AB JP2003342483 A UPAB: 20040408

NOVELTY - The conductive elastomer contains block polymer (A) and electroconductive substance (B). The block polymer contains polyolefin block and hydrophilic polymer block which are alternately bonded repeatedly. The volume resistivity of hydrophilic polymer is 1 multiply 105-1 multiply 1011.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) molded product formed by molding conductive elastomer; and
- (2) molded object formed by performing coating or printing to the molded product.

USE - As electromagnetic shielding material and molding material for forming packaging material, electric-electronic components, domestic appliances, electronic-office-equipment, game machines, electrical charging roller for copiers, IC tray, LSI, IC, flooring sheet, auto-parts and artificial lawn.

ADVANTAGE - The conductive elastomer has excellent electroconductivity, moldability, mechanical strength and low specific gravity. The conductive is easily molded by injection molding, compression molding, calender molding, slush molding, rotational molding, extrusion molding, blow molding and film molding. The molded product with excellent appearance and electroconductivity, is provided using the conductive elastomer.

Dwg.0/0

'S CPI EPI

A AB

MC CPI: A04-G11; A08-M09A; A09-A03; A12-E01A; L03-A01A3; L03-A02E; L03-G06

EPI: X12-D01X

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11) 矮許出願公

(11)特許出願公開番号 特開2003-342483

(P2003-342483A) (43)公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	Ī	-7]-ド (参考)
C08L101/00		C08L101/00	4 J 0 0	2
C08G 81/02		C08G 81/02	4103	1
C08K 3/00		CO8K 3/00	5G30	i
C08L 23/00		CO8L 23/00		
H01B 1/20		H01B 1/20	Z	
		審査請求 未請求	求 請求項の数8 〇L	(全29頁)
(21)出願番号	特願2003-77182(P2003-77182)	(71)出願人 0000	002288	
		三洋	化成工業株式会社	
22)出顧日	平成15年3月20日(2003.3.20)	京都	邓府京都市東山区一橋野本 町	叮!1番地の 1
		(72)発明者 吉田	1 知弘	
31)優先権主張番号	特願2002-77653(P2002-77653)	京都	8市東山区一橋野本町11番地	也の1 三洋
32)優先日	平成14年3月20日(2002.3.20)	化成	工業株式会社内	
33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 樋口	彰一	
		京都	「市東山区一橋野本町11番地	也の1 三洋
		化成	工業株式会社内	
		(72)発明者 上田	安宏	
		京都	市東山区一橋野本町11番地	也の1 三洋
		化成	工業株式会社内	
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性エラストマー

(57)【要約】

【課題】 従来、導電性を付与したエラストマーとして、界面活性剤や多量の導電性物質を配合したものが知られていたが、それぞれ成形品表面へのブリードアウト、成形品比重の増大等の問題があったため、優れた導電性を有し、かつ比重が小さく、成形性に優れた導電性エラストマーを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン (a) のプロックと体積 固有抵抗値が1×10°~1×10''の親水性ポリマー (b) のプロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するプロックポリマー (A) と導電性物質 (B) とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン(a)のブロックと体積固有抵抗値が 1×10 $^{\circ} \sim 1 \times 10$ $^{\circ}$ の親水性ポリマー(b)のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー(A)と導電性物質(B)とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー。

1

【請求項2】 (b) がポリエーテル基含有ポリマー、カチオン性基含有ポリマー及びアニオン性基含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の導電性エラストマー。

【請求項3】 (B) が、下記(1) \sim (3) からなる 群より選ばれる少なくとも1 種の導電性物質である請求 項1 又は2 に記載の導電性エラストマー。

(1) 元素の周期律表 $6\sim14$ 族の金属若しくはこれらの合金

(2) 上記(1)の酸化物、炭化物、窒化物若しくは塩(3)カーポン

【請求項4】 更に、(A)とは異なる熱可塑性樹脂 (C)を含有させてなる請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の導電性エラストマー。

【請求項5】 (C) がポリオレフィン樹脂を含んでなる熱可塑性樹脂である請求項4記載の導電性エラストマー。

【請求項 6】 更に、帯電防止剤(D)及び/又は相溶化剤(E)を含有させてなる請求項 $1\sim 5$ のいずれかに記載の導電性エラストマー。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の導電性 エラストマーを成形してなる成形体。

【請求項8】 請求項7に記載の成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は導電性エラストマー に関する。更に詳しくは成形性に優れた導電性エラスト マーに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、オレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、シンオタクチックー1,2ーPB系エラストマー、塩素化エチレンコポリマー架橋体アロイ、塩素化ポリエチレンストマーに導電性を付与する方法としては、①電解質塩や界面活性剤をポリエーテルエステルアミドに配合する方法(例えば、特許文献1参照);②カーボンや金属の繊維あるいは粉体などの導電性物質をポリエーテルエステルアミドに配合する方法(例えば、特許文献2参照)等が知られている。

[0003]

【特許文献 1】 特開平 7 - 1 0 9 8 9 号公報 【特許文献 2】 特開平 7 - 2 1 6 2 2 4 号公報 【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記①では、配合した電解質塩や界面活性剤が時間の経過と共に成形品の表面にブリードアウトして外観を損ねたり、導電性の湿度依存性が大きいという問題があった。また、上記②では、比較的多量の導電性物質を配合する必要があるため、比重が大きくなり成形品が重くなったり、低流動性のため成形時の取り扱いが極めて悪いという問題があった。すなわち、本発明は導電性及び成形性に優れた導電性エラストマーの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定のプロックポリマーと導電性物質とを含有させることにより低比重で、成形性に優れた導電性エラストマーが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリオレフィン(a)のプロックと体積固有抵抗値が1×10°~1×10"の親20水性ポリマー(b)のプロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するプロックポリマー(A)と導電性物質(B)とを含有してなることを特徴とする導電性エラストマー;該導電性エラストマーを成形してなる成形体に並びに、該成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品である。

[0006]

「発明の実施の形態」本発明におけるプロックポリマー(A)としては、WOOO/47652明細書に記載されているプロックポリマーが使用できる。(A)を構成30 するポリオレフィン(a)、親水性ポリマー(b)、ぞれらの結合構造及び製造方法の具体例及び好ましい範囲等は上記明細書に記載されているので、以下(A)については簡単に記載する。本発明においてポリオレフィン(a)のプロックと、親水性ポリマー(b)のプロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するプロックポリマー(A)は、(a)のプロックと、(b)のプロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合及びイミド結合から選ばれる少なくとも1種の結合を介して繰り返し交互に結合した構造を有する。

40 【0007】(a)としては、カルボニル基を含有する 基(好ましくは、カルボキシル基、以下同じ。)をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a1)、水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a2)、アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a3)が使用できる。更に、カルボニル基を含有する基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a5)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a5)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a6)が使用できる。これらのうち、変性 のし易さからカルボニル基を含有する基を有するポリオ

レフィン (a1) 及び (a4) が好ましい。

【0008】 (a1) としては、両末端が変性可能なポ リオレフィンを主成分(含盤50%以上、好ましくは7 5%以上)とするポリオレフィン(a0)の両末端にカ ルポニル基を含有する基を導入したものが用いられる。 上記及び以下において含量の表記に用いる%は重量%を 示す。(a2)としては、(a0)の両末端に水酸基を 導入したものが用いられる。(a3)としては、(a 0) の両末端にアミノ基を導入したものが用いられる。 【0009】 (a0) としては、炭素数2~30のオレ 10 フィンの1種または2種以上の混合物の(共)重合(重 合または共重合を意味する。以下同様。) によって得ら れるポリオレフィン [重合法] および高分子量のポリオ レフィン (炭素数2~30のオレフィンの重合によって 得られるポリオレフィン)の熱減成によって得られる低 分子量ポリオレフィン [熱減成法] が使用できる。

【00010】炭素数2~30のオレフィンとしては、 エチレン、プロピレン、炭素数4~30 (好ましくは4 ~ 12 、さらに好ましくは4 ~ 10) の α -オレフィ ン、および炭素数4~30 (好ましくは4~18、さら 20 に好ましくは4~8) のジエンなどが挙げられる。α-オレフィンとしては、1-プテン、4-メチル-1-ベ ンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよ び1-ドデセンなどが挙げられ、ジエンとしては、ブタ ジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび1、1 1-ドデカジエンなどが挙げられる。これらのうち好ま しいのは、炭素数2~12(エチレン、プロピレン、炭 素数4~12のαーオレフィン、ブタジエンおよび/ま たはイソプレンなど)、さらに好ましいのは炭素数2~ 10 (エチレン、プロピレン、炭素数4~10のα-オ 30 レフィンおよび/またはブタジエンなど)、とくに好ま しいのはエチレン、プロピレンおよび/またはブタジエ ンである。

【0011】熱減成法によって得られる低分子量ポリオ レフィンは、例えば、特開平3-62804号公報記載 の方法等により容易に得ることができる。重合法によっ

て得られるポリオレフィンは公知の方法で製造でき、例 えば、ラジカル触媒、金属酸化物触媒、チーグラー触媒 およびチーグラーーナッタ触媒等の存在下で上記オレフ ィンを(共)重合させる方法等により容易に得ることが できる。ラジカル触媒としては、公知のもの、例えばジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルベンソエー ト、デカノールパーオキサイド、ラウリルパーオキサイ ド、パーオキシージーカーポネートエステル、アゾ化合 物等、およびアーアルミナ担体に酸化モリブデンを付着 させたもの等が挙げられる。金属酸化物触媒としては、 シリカーアルミナ担体に酸化クロムを付着させたもの等 が挙げられる。チーグラー触媒およびチーグラーーナッ 夕触媒としては、 (C, H,), Al-TiCl, 等が挙げ られる。変性基であるカルボニル基の導入のしやすさ、 および入手のしやすさの点で、熱減成法による低分子量 ポリオレフィンが好ましい。

【0012】(a0)のゲルパーミエイションクロマト グラフィー(GPC)による数平均分子量(以下、Mn と略記。) はエラストマーの樹脂物性の観点から好まし くは800~20,000、さらに好ましくは1,00 0~10,000、特に好ましくは1,200~6,0 00である。(a0)中の二重結合の量は、エラストマ ーの導電性の観点から好ましくは、炭素数1,000当 たり1~40個、さらに好ましくは2~30個、とくに 好ましくは4~20個である。1分子当たりの二重結合 の平均数は、繰り返し構造の形成性の観点およびエラス トマーの樹脂物性の観点から好ましくは、1.1~5 個、さらに好ましくは1.3~3個、とくに好ましくは 1. 5~2. 5個、最も好ましくは1. 8~2. 2個で ある。熱減成法においては、Mnが800~6,000 の範囲で、一分子当たりの平均末端二重結合数が1.5 ~2個の低分子量ポリオレフィンが容易に得られる〔例 えば、村田勝英、牧野忠彦、日本化学会誌、192頁 (1975)参照)。

【0013】 Mnの測定条件は以下の通りである(以 下、Mnは同じ条件で測定するものである)。

装置 :髙温ゲルパーミエイションクロマトグラフィー

溶媒 :オルトジクロロベンゼン

基準物質 :ポリスチレン サンプル濃度:3mg/ml

カラム固定相: PLgel MIXED-B

カラム温度 :135℃

【0014】(a4)としては、片末端が変性可能なポ リオレフィンを主成分(含量50%以上、好ましくは7 5%以上)とするポリオレフィン(a00)の片末端に カルポニル基を含有する基を導入したものが用いられ る。(a5)としては、(a00)の片末端に水酸基を 導入したものが用いられる。(a6)としては、(a0 0) の片末端にアミノ基を導入したものが用いられる。

とができ、(a00)のMnはエラストマーの樹脂物性 の観点から好ましくは2,000~50,000、さら に好ましくは2, 500~30, 000、特に好ましく は3,000~20,000である。(a00)は炭素 数1,000当たり、好ましくは0.3~20個、さら に好ましくは0.5~15個、特に好ましくは0.7~ 10個の二重結合を有する。変性のしやすさの点で、熱 【0015】(a00)は(a0)と同様にして得るこ 50 減成法による低分子虽ポリオレフィン(特にMnが2,

000~20、000のポリエチレン及びポリプロピレ ン) が好ましい。なお、(a0) 及び(a00) は、通 常これらの混合物として得られるが、これらの混合物を そのまま使用しても、精製分離してから使用しても構わ ない。

【0016】カルポニル基をポリマーの両末端に有する ポリオレフィン (a1) としては、 (a0) の両末端を α 、 β - 不飽和カルポン酸 (無水物) (α , β - 不飽和 カルボン酸、その炭素数1~4のアルキルエステルおよ び/またはその無水物を意味する。以下、同様。) で変 10 性した構造を有するポリオレフィン(a1-1)、(a 1-1)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性 した構造を有するポリオレフィン (a 1 - 2)、 (a 0)を酸化またはヒドロホルミル化変性した構造を有す るポリオレフィン(a1-3)、(a1-3)をラクタ ムまたはアミノカルボン酸で二次変性した構造を有する ポリオレフィン (a1-4) およびこれらの2種以上の 混合物等が挙げられる。

【0017】 (a1-1) は、(a0) の両末端をα、 β-不飽和カルボン酸 (無水物) により変性することに 20 より得られる。 α , β - 不飽和カルポン酸 (無水物) と しては、炭素数3~12のカルボン酸、例えばモノカル ポン酸 [(メタ) アクリル酸など] 、ジカルボン酸 (マ レイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸な ど)、これらのアルキル(炭素数1~4)エステル [(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プチ ル、イタコン酸ジエチルなど] およびこれらの無水物が 挙げられる。これらのうち(a0)との反応性の観点か ら好ましいのは、ジカルボン酸、これらのアルキルエス テルおよびこれらの無水物、さらに好ましいのはマレイ 30 ン酸(無水物)およびフマル酸、とくに好ましいのはマ レイン酸(無水物)である。

【0018】 α 、 β -不飽和カルポン酸 (無水物) の使 用量は、ポリオレフィン(a0)の重量に基づき、繰り 返し構造の形成性およびエラストマーの樹脂物性の観点 から好ましくは、0.5~40重量%、さらに好ましく は1~30重量%、とくに好ましくは2~20重量%で ある。 α , β - 不飽和カルボン酸 (無水物) によるポリ オレフィン(a0)の変性は公知の方法、例えば、(a 0) の末端二重結合に、溶液法または溶融法のいずれか 40 で行うことができる。 の方法で、 α , β -不飽和カルポン酸 (無水物) を熱的 に付加(エン反応)させることにより行うことができ る。溶液法としては、キシレン、トルエン等の炭化水素 系溶媒の存在下、(a0)に α , β -不飽和カルポン酸 (無水物)を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170 ~230℃で反応させる方法などが挙げられる。溶融法 としては、(a0)を加熱溶融した後に、 α , β -不飽 和カルポン酸(無水物)を加え、窒素等の不活性ガス雰 囲気中170~230℃で反応させる方法が挙げられ る。これらの方法のうち、反応の均一性の観点から好ま 50 $0 \sim 20$, 000、特に好ましくは2, $500 \sim 10$,

しいのは溶液法である。

【0019】 (a1-2) は、(a1-1) をラクタム またはアミノカルポン酸で二次変性することにより得ら れる。ラクタムとしては、炭素数6~12 (好ましくは 6~8、さらに好ましくは6)のラクタム、例えば、カ プロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム およびラウロラクタムが挙げられる。アミノカルボン酸 としては、炭素数2~12 (好ましくは4~12、さら に好ましくは6~12) のアミノカルポン酸、例えば、 アミノ酸(グリシン、アラニン、パリン、ロイシン、イ ソロイシン、フェニルアラニンなど)、ω-アミノカプ ロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル 酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、1 1-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸 が挙げられる。これらのうち、二次変性の反応性の観点 から好ましいのは、グリシン、ロイシン、およびさらに 好ましいのはカプロラクタム、ラウロラクタム、ωーア ミノカプリル酸、11-アミノウンデカン酸および12 -アミノドデカン酸、特に好ましいのはカプロラクタム および12-アミノドデカン酸である。ラクタムまたは アミノカルボン酸の使用量は、エラストマーの樹脂物性 の観点から好ましくは、 α , β -不飽和カルボン酸から カルボキシル基を除いた残基1個当たり、ラクタムまた はアミノカルボン酸 0.1~20個、さらに好ましくは 0. 3~15個、特に好ましくは0. 5~10個であ る。

【0020】ラクタムまたはアミノカルボン酸による (a1-1)の変性は公知の方法、例えば、(a1-1) を加熱溶融した後に、ラクタムまたはアミノカルボ ン酸を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~23 0℃で反応させる方法が挙げられる。

【0021】(a1-3)は、(a0)を酸素および/ またはオゾンにより酸化またはオキソ法によりヒドロホ ルミル化してカルポニル基を導入することにより得られ る。酸化によるカルボニル基の導入は、公知の方法、例 えば、米国特許第3,692,877号明細書記載の方 法で行うことができる。ヒドロホルミル化によるカルボ ニル基の導入は、公知の方法、例えば、Macromo lecules、Vol. 31、5943頁記載の方法

【0022】 (a1-4) は、(a1-3) をラクタム またはアミノカルボン酸で二次変性することにより得ら れる。ラクタムおよびアミノカルボン酸としては、 (a 1-2) で例示したものが挙げられ、その使用量及び変 性方法も同様である。

【0023】カルポニル基をポリマーの両末端に有する ポリオレフィン(a1)のMnは、耐熱性および後述す る親水性ポリマー(b)との反応性の観点から好ましく は、800~25,000、さらに好ましくは1,00

000である。また、(a1)の酸価は、(b)との反 応性の観点から好ましくは、4~280 (mgKOH/ g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ましくは 4~100、特に好ましくは5~50である。

【0024】水酸基をポリマーの両末端に有するポリオ レフィン(a2)としては、(a1)をヒドロキシルア ミンで変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン 及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。ヒドロキ シルアミンとしては、炭素数2~12のヒドロキシルア ミン、例えば2-アミノエタノール、3-アミノプロパ 10 ノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノブ タノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサ ノール、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシ クロヘキサノール等が挙げられる。これらのうち、変性 のしやすさの観点から好ましいのは、5-アミノペンタ ノール、6-アミノヘキサノール、およびさらに好まし いのは、2-アミノエタノール、4-アミノブタノー ル、特に好ましいのは2-アミノエタノールである。

(a2) の水酸基価は、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは4~280 (mgK 20 OH/g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ま しくは4~100、特に好ましくは5~50である。

【0025】ヒドロキシルアミンによる(a1)の変性 は公知の方法、例えば、(a1)を加熱溶融した後に、 ヒドロキシルアミンを加え、窒素等の不活性ガス雰囲気 中170~230℃で反応させる方法が挙げられる。

【0026】アミノ基をポリマーの両末端に有するポリ オレフィン(a3)としては、(a1)をジアミンで変 性したアミノ基を有するポリオレフィン及びこれらの2 種以上の混合物が使用できる。ジアミンとしては、炭素 30 数2~20のジアミン、たとえば脂肪族ジアミン (エチ レンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレン ジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジ アミン、デカメチレンジアミンなど)、脂環式ジアミン (ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミ ンなど)、芳香(脂肪)族ジアミン(フェニレンジアミ ン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キ シリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェ ニルエーテルジアミンなど)等が挙げられる。これらの うち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、脂肪族 40 ジアミン、さらに好ましいのは、エチレンジアミン、ト リメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタ メチレンジアミン、特に好ましいのはエチレンジアミン である。 (a3) のアミン価は、後述する親水性ポリマ ー(b)との反応性の観点から、好ましくは4~280 (mgKOH/g、以下、数値のみを記載する。)、さ らに好ましくは4~100、特に好ましくは5~50で ある。

【0027】ジアミンによる(a1)の変性は公知の方

加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230℃で 反応させる方法が挙げられる。

【0028】カルボニル基を含有する基をポリマーの片 末端に有するポリオレフィン(a4)としては、(a0 0) の末端をα、β-不飽和カルポン酸(無水物) (前 記のもの)で変性したポリオレフィン (a4-1)、

(a4-1) をラクタム又はアミノカルポン酸 (前記の もの) で二次変性したポリオレフィン (a4-2)、

(a00)を酸素及び/又はオゾンによる酸化またはヒ ドロホルミル化変性した構造を有するポリオレフィン (a4-3)、(a4-3)をラクタム又はアミノカル ポン酸(前記のもの)で二次変性したポリオレフィン (a4-4) 及びこれらの2種以上の混合物が使用でき る。変性の方法は、前述の(a1)と同様である。(a 4) の酸価は、後述する親水性ポリマー(b) との反応 性の観点から、好ましくは1~70、特に好ましくは2 ~50である。

【0029】 (a5) としては、 (a4) をヒドロキシ ルアミン(前記のもの)で変性したヒドロキシル基を有 するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使 用できる。変性の方法は、前述の(a2)と同様であ る。(a5)の水酸基価は、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは1~70、特 に好ましくは2~50である。(a6)としては、(a 4) をジアミン(前記のもの)で変性したアミノ基を有 するポリオレフィン及びこれらの2種以上の混合物が使 用できる。変性の方法は、前述の(a3)と同様であ る。(a6)のアミン価は、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の観点から、好ましくは1~70、特 に好ましくは2~50である。

【0030】なお、(a1)と(a4)は、通常これら の混合物として得られるが、これらの混合物をそのまま 使用してもよく、精製分離してから使用しても構わな い。製造コスト等の観点から、混合物として使用するの が好ましい。また、(a2)と(a5)及び(a3)と (a6) も同様に精製分離してから使用してもよいが、 製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好 ましい。耐熱性及び後述する親水性ポリマー (b) との 反応性の観点から、(a1)、(a2)及び(a3)の Mnは、好ましくは800~25,000、さらに好ま しくは1,000~20,000、特に好ましくは2. 500~10,000であり、(a4)、(a5)及び (a6) のMnは、好ましくは800~50,000、 さらに好ましくは1,000~30,000、特に好ま しくは2,000~20,000である。

【0031】親水性ポリマー(b)としては、ポリエー テル(b1)、ポリエーテル含有親水性ポリマー(b 2)、カチオン性ポリマー(b3)及びアニオン性ポリ マー(b4)が使用できる。(b1)としては、ポリエ 法、例えば、(a 1) を加熱溶融した後に、ジアミンを 50 ーテルジオール(b 1 - 1)、ポリエーテルジアミン

(b1-2) 及びこれらの変性物 (b1-3) が使用できる。

【0032】ポリエーテルジオール(b1-1)として は、ジオール(b01) または2価フェノール(b0 2) にアルキレンオキシド (以下、AOと略記) (炭素 数2~12)を付加反応させることにより得られる構造 のもの、例えば、一般式:H(OA')。O-E'-O(A' O)。Hで示されるもの等が挙げられる。式中、E'は、 (b01) または (b02) から水酸基を除いた残基、 A'は、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数2~1 2 (好ましくは2~8、さらに好ましくは2~4) のア ルキレン基: mおよびm'は1~300、好ましくは2 ~250、とくに好ましくは10~100の整数を表 し、mとm'とは同一でも異なっていてもよい。また、 m個の(OA')とm'個の(A'O)とは同一でも異な っていてもよく、また、これらが2種以上のオキシアル キレン基で構成される場合の結合形式はブロック、ラン ダムまたはこれらの組合せのいずれでもよい。

【0033】ジオール(b01)としては、炭素数2~ 12 (好ましくは $2\sim10$ 、さらに好ましくは $2\sim8$) の2価アルコール(脂肪族、脂環式および芳香脂肪族2 価アルコール) および炭素数3~36の3級アミノ基含 有ジオールなどが挙げられる。脂肪族2価アルコールと しては、エチレングリコール、プロピレングリコール、 1, 4-プタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、 ネオペンチルグリコールおよび1,12-ドデカンジオ ールなどが挙げられる。脂環式2価アルコールとして は、1、4-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロ ヘキサンジメタノール、1,4-シクロオクタンジオー ルおよび1,3-シクロペンタンジオールなどが挙げら 30 れる。芳香脂肪族2価アルコールとしては、キシリレン ジオール、1-フェニル-1,2-エタンジオールおよ び1, 4-ピス(ヒドロキシエチル)ベンゼンなどが挙 げられる。

【0034】3級アミノ基含有ジオールとしては、脂肪族または脂環式1級モノアミン(炭素数1~12、好ましくは2~10、さらに好ましくは2~8)のピスヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数1~12、好ましくは2~10、さらに好ましくは2~8)化物および芳香(脂肪)族1級モノアミン(炭素数6~12)のピス 40ヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数1~12)化物等が挙げられる。モノアミンのピスヒドロキシアルキル化物は、公知の方法、例えば、モノアミンと炭素数2~4のAO [エチレンオキシド(以下、EOと略記)プロピレンオキシド(以下、POと略記)、ブチレンオキシドなど]とを反応させるか、モノアミンと炭素数2~12のハロゲン化ヒドロキシアルキル(2-プロモエチルアルコール、3~クロロプロピルアルコールなど)とを反応させることにより容易に得ることができる。

【0035】脂肪族1級モノアミンとしては、メチルア 50 00モルである。

ミン、エチルアミン、1-および2-プロピルアミン、 n-およびi-アミルアミン、ヘキシルアミン、1,3 ージメチルブチルアミン、3,3-ジメチルブチルアミン、2-および3-アミノヘプタン、ヘプチルアミン、 ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミンおよび ドデシルアミンなどが挙げられる。脂環式1級モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロペンチルア ミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。芳香 (脂肪)族1級モノアミンとしては、アニリンおよびペンジルアミンなどが挙げられる。

【0037】(b01) および(b02) のうちエラス トマーの導電性の観点から好ましいのは、2価アルコー ルおよび2価フェノール、さらに好ましいのは脂肪族2 価アルコールおよびピスフェノール、とくに好ましいの はエチレングリコールおよびピスフェノールAである。 【0038】ジオール(b01)または2価フェノール (b02)に付加反応させるAOとしては、炭素数2~ 40AO (EO, PO, 1, 2-, 1, 4-, 2, 3-および1、3-プチレンオキシドおよびこれらの2種以 上の混合物)が挙げられるが、必要によりその他のAO および置換AOを併用してもよい。その他のAOおよび 置換AOとしては、炭素数5~12のα-オレフィンの エポキシ化物、スチレンオキシドおよびエピハロヒドリ ン(エピクロルヒドリンおよびエピプロモヒドリン等) 等が挙げられる。その他のAOおよび置換AOのそれぞ れの使用量は、全AOの重量に基づいて導電性の観点か ら好ましくは、30重量%以下、さらに好ましくは0ま たは25重量%以下、とくに好ましくは0または20重 量%以下である。

【0039】2種以上のAOを併用するときの結合形式はランダムおよび/またはブロックのいずれでもよい。AOのうち導電性の観点から好ましいのは、EO単独、およびEOとEO以外のAOとの併用(ブロックおよび/またはランダム付加)、さらに好ましいのはEO単独およびEOとPOの併用、とくに好ましいのはEO単独である。AOの付加モル数は、親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値の観点から好ましくは、(b01)または(b02)の水酸基1個当り1~300モル、さらに好ましくは2~250モル、とくに好ましくは10~100モルである。

り得ることができる。

11

【0040】AOの付加反応は、公知の方法、例えばアルカリ触媒(水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなど)の存在下、100~200℃、圧力0~0.5MPaGの条件で行なうことができる。ポリエーテルジオール(b1-1)中のオキシアルキレン単位の含量は、(b1-1)の重量に基づいて親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値の観点から好ましくは、5~99.8重量%、さらに好ましくは8~99.6重量%、とくに好ましくは10~98重量%である。また、ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン単位の含量は、ポリオキシコの関点から好ましくは、5~100重量%、さらに好ましくは10~100重量%、とくに好ましくは50~100重量%、最も好ましくは60~100重量%である。

【0041】ポリエーテルジアミン(b1-2)として は、ポリエーテルジオール (b1-1) の水酸基をアミ ノ基(1級または2級アミノ基)に変性した構造のも の、例えば、一般式:RNH-A'-(OA')』O-E'-O(A'O). -A'-NHREECTRNH-R' COO- $A^{1} - (OA^{1}) \cdot O - E^{1} - O(A^{1}O) \cdot - A^{1} - OCOR^{1}$ -NHRで示されるものが挙げられる。式中の記号 E'、A'、mおよびm'は前記に同じ、A'はハロゲン 原子を含んでいてもよい炭素数2~12 (好ましくは2 ~8、さらに好ましくは2~4)のアルキレン基を表 し、A'とA'とは同じでも異なってもよい。RはHまた は炭素数1~4 (好ましくは1または2) のアルキル 基、R'は炭素数2~12のアルキレン基を表す。(b 1-2) は、(b1-1)の両末端水酸基を公知の方法 によりアミノ基に変えることにより、容易に得ることが 30 できる。水酸基をアミノ基に変える方法としては、公知 の方法、例えば、 (b 1-1) の水酸基をシアノアルキ ル化して得られる末端シアノアルキル基を還元してアミ ノ基とする方法 [例えば、(b1-1) とアクリロニト リルとを反応させ、得られるシアノエチル化物に水素添 加する方法]、(b1-1)とアミノカルポン酸または ラクタムとを反応させる方法、および(b 1 - 1)とハ ロゲン化アミンをアルカリ条件下で反応させる方法が挙 げられる。

【0042】変性物(b1-3)としては、例えば、(b1-1)又は(b1-2)のアミノカルボン酸変性物(末端アミノ基)、同イソシアネート変性物(末端イソシアネート基)及び同エボキシ変性物(末端エボキシ基)が挙げられる。アミノカルボン酸変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、アミノカルボン酸(前記のもの)又はラクタム(前記のもの)とを反応させることにより得ることができる。

【0043】 イソシアネート変性物は、(b1-1) 又は (b1-2) と、有機ジイソシアネートとを反応させるか、(b1-2) とホスゲンとを反応させることによ 50

【0044】有機ジイソシアネートとしては、炭素数 (NC〇基中の炭素を除く、以下同様) 6~20の芳香 族ジイソシアネート、例えば1,3-および/または 1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および /または2,6-トリレンジイソシアネート(TD I)、2,4'-および/または4,4'-ジフェニ ルメタンジイソシアネート(MDI)4,4'-ジイソ シアナトピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトピフェニル、3,3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフ チレンジイソシアネート;炭素数2~18の脂肪族ジイ ソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テト ラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシ アネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネー ト、2、2、4-トリメチルヘキサメチレンジイソシア ネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシア ナトメチルカプロエート、ピス(2-イソシアナトエチ ル) フマレート、ピス (2-イソシアナトエチル) カー ポネート;炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、 例えばイソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシ クロヘキシルメタンー4,4'ージイソシアネート、シ クロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシ レンジイソシアネート、ピス(2-イソシアナトエチ ル) -4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレー ト、2,5-および/または2,6-ノルポルナンジイ ソシアネート;およびこれらの2種以上の混合物が使用 できる。これらのうち、好ましいのはTDI、MDI、 および特に好ましいのはHDIである。

12

【0045】エポキシ変性物は、(b1-1)又は(b 1-2)と、ジエポキシド[エポキシ当量85~600 のエポキシ化合物、例えばジグリシジルエーテル(ビス フェノールAのジグリシジルエーテル、ピスフェノール Fのジグリシジルエーテル及びエチレングリコールのジ グリシジルエーテルなど)、ジグリシジルエステル(ビ スフェノールA 2モルとリノールダイマー酸のジグリ シジルエステルなど)、脂環式ジエポキシド(7-オキ サビシクロヘプタン-3-カルボン酸、7-オキサビシ クロヘプチー3-イルメチルエステル、ピニルーシクロ 40 ヘキセンジオキシドおよび2-(3', 4'-エポキシ シクロヘキシル) -5, 1"-スピロ-3", 4"-エ ポキシシクロヘキサン-1,3-ジオキサンなど)]と を反応させるか、(b1-1)とエピハロヒドリン(炭 素数3~12、例えばエピクロルヒドリン等)とを反応 させることにより得ることができる。

【0046】(b1)のMnは、耐熱性および(a)との反応性の観点から、好ましくは $150\sim20$,000、さらに好ましくは $300\sim20$,000、特に好ましくは1,000 ~15 ,000、最も好ましくは1,200 ~8 ,000である。

【0047】(b2)としては、ポリエーテルセグメン ト形成成分としてポリエーテルジオール (b1-1) の セグメントを有するポリエーテルエステルアミド (b2 -1)、同じく(b1-1)のセグメントを有するポリ エーテルアミドイミド (b2-2)、同じく (b1-1) のセグメントを有するポリエーテルエステル(b2 -3)、同じく(b1-2)のセグメントを有するポリ エーテルアミド (b2-4) 及び同じく (b1-1) 又 は (b1-2) のセグメントを有するポリエーテルウレ タン (b2-5) が使用できる。 (b2) 中のポリエー 10 テル (b1) セグメントの含量は、成形性の観点から好 ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~7 0重量%である。

【0048】 (b2-1) としては、例えば特開平6-287547号公報および特公平4-5691号公報に 記載のポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

【0049】(Q1)としては、(1)ラクタム開環重 合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体および(3) ジカルポン酸とジアミンの重縮合体が挙げられる。これ らのポリアミドを形成するアミド形成性モノマーのう ち、(1)におけるラクタムとしては、炭素数6~12 の前記のもの、例えばカプロラクタム、エナントラクタ ム、ウンデカノラクタム、ラウロラクタムが挙げられ る。(2)におけるアミノカルポン酸としては、炭素数 $6 \sim 12$ 、例えば ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエ ナント酸、ωーアミノカプリル酸、ωーアミノベルゴン 酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン 酸、12-アミノドデカン酸が挙げられる。(3) にお けるジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香 (脂肪) 族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、これら 30 のアミド形成性誘導体 [酸無水物、低級(炭素数1~ 4) アルキルエステル] およびこれらの2種以上の混合 物が挙げられる。

【0050】脂肪族ジカルポン酸としては、炭素数4~ 20、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメ リン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ウン デカン二酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、イ タコン酸が挙げられる。芳香(脂肪)族ジカルポン酸と しては、炭素数8~20、例えばオルトー、イソーおよ びテレフタル酸、ナフタレン-2,6-および-2,7 40 -ジカルポン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルポン 酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホ イソフタル酸のアルカリ金属(ナトリウム、カリウムな ど) 塩が挙げられる。脂環式ジカルボン酸としては、炭 素数5~14、例えばシクロプロパンジカルポン酸、 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセン ジカルポン酸、ジシクロヘキシル-4,4-ジカルポン 酸が挙げられる。アミド形成性誘導体のうち酸無水物と しては、上記ジカルポン酸の無水物、例えば無水マレイ ン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸が挙げられ、低級 50 特に限定されるものではない。

(炭素数1~4) アルキルエステルとしては上記ジカル ポン酸の低級アルキルエステル、例えばアジピン酸ジメ チル、オルトー、イソーおよびテレフタル酸ジメチルが 挙げられる。

【0051】また、ジアミンとしては、炭素数2~20 の脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジア ミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミ ン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、 1, 12-ドデカンジアミンなど)、炭素数6~15の 脂環式ジアミン(1,4-シクロヘキサンジアミン、イ ソホロンジアミン、4、4'ージアミノジシクロヘキシ ルメタン、4,4'-ジアミノピシクロヘキシルな ど)、炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン(キシリレ ンジアミンなど)、炭素数6~15の芳香族ジアミン [p-フェニレンジアミン、2, 4-および/または 2, 6-トリレンジアミン、2, 2-ピス(4, 4'-ジアミノフェニル)プロパンなど]などが挙げられる。 【0052】上記アミド形成性モノマーとして例示した ものは2種以上併用してもよい。これらのうち導電性の 観点から好ましいのは、カプロラクタム、12-アミノ ドデカン酸およびアジピン酸/ヘキサメチレンジアミン であり、特に好ましいのはカプロラクタムである。

【0053】ポリアミド(Q1)は、炭素数4~20の ジカルボン酸の一種以上を分子量調整剤として使用し、 その存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開 環重合あるいは重縮合させることによって得られる。該 炭素数4~20のジカルポン酸としては、前記の(3) において例示したものが挙げられ、これらのうち導電性 の観点から好ましいのは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジ カルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属 塩、さらに好ましいのはアジピン酸、セバシン酸、テレ フタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸 ナトリウムである。

【0054】上記分子量調整剤の使用量は、アミド形成 性モノマーと分子量調整剤合計の重量に基づいてエラス トマーの導電性の観点から好ましくは2~75重量%、 さらに好ましくは4~60重量%である。

【0055】(Q1)のMnは(b1-1)との反応性 と得られる(b2-1)の耐熱性の観点から好ましくは 200~5,000、さらに好ましくは500~3.0 00である。(b1-1)のMnは、導電性の観点から 好ましくは300~5,000、さらに好ましくは50 0~4,000である。

【0056】(Q1)と(b1-1)の合計重量に基づ く(b1-1)の割合は、エラストマーの導電性の観点 から、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは 40~70重量%である。

【0057】ポリエーテルエステルアミド (b2-1) の製法としては、下記製法①および②が挙げられるが、

20

16

製法(0): アミド形成性モノマーとジカルボン酸(分子量 調整剤)を反応させて(Q1)を形成させ、これに(b1-1)を加えて、高温(160~270(0))、減圧下(0.03~3kPa)で重合反応を行う方法。

製法②: アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸(分子最調整剤)と(b 1-1)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温(160~270 ℃)で加圧(0.1~1 M P a)反応させることによって中間体(Q 1)を生成させ、その後減圧下(0.03~3 k P a)で(b 1-1)との重合反応を行う方法。上記製法のうち、反応制御の観点から好ましいのは製法①である。

【0058】上記の重合反応においては、通常用いられる公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、アンチモン触媒(三酸化アンチモンなど)、スズ触媒(モノブチルスズオキシドなど)、チタン触媒(テトラブチルチタネートなど)、砂ルコニウム触媒(テトラブチルジルコネートなど)、酢酸金属塩触媒(酢酸亜鉛、酢酸ジルコニルなど)などが挙げられる。触媒の使用量は、(Q1)と(b1-1)の合計重量に基づいて、通常0.1~5重量%、反応性および樹脂物性の観点から好ましくは0.2~3重量%である。

【0059】ポリエーテルアミド(b2-4)は、ポリアミド(Q1)とポリエーテルジアミン(b1-2)とから構成される。(b2-4)は、(Q1)と(b1-2)とを反応させることにより得られる。反応条件等は、(b2-1)と同様である。(b2-4)中の(b1-2)の割合は、成形性の観点から好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%である。

【0060】ポリエーテルアミドイミド(b2-2)と しては、例えば特公平7-119342号公報および特 開平06-172609公報に記載のポリエーテルアミ ドイミドが挙げられる。 (b2-2) は、少なくとも1 個のイミド環を有するポリアミドイミド (Q2) とポリ エーテルジオール (b1-1) とから構成される。 (Q 2) としては、①ラクタムと、アミノ基と反応して少な くとも1個のイミド環を形成し得る3価もしくは4価の 芳香族ポリカルポン酸(酸無水物を含む、以下同じ)と からなる重合体;②アミノカルボン酸と該芳香族ポリカ 40 ルボン酸とからなる重合体; ③ジアミンとジカルボン酸 とのアミドと、該芳香族ポリカルポン酸とからなる重合 体;およびこれらの混合物が使用できる。上記ラクタ ム、アミノカルポン酸、ジアミンおよびジカルポン酸と してはいずれも前記と同様のものが使用できる。 (b2 -2) 中の(b1-1) の含量は、エラストマーの帯電 性付与および樹脂組成物の成形性の観点から好ましくは 30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量% である。(b2-2)のうち耐熱性の観点から好ましい のは、カプロラクタム、アミノ基と反応して少なくとも 50

1 個のイミド環を形成しうる3 価もしくは4 価の芳香族ポリカルポン酸および(b 1-1)から誘導され、(b 1-1)の含有量が3 0 \sim 8 0 重量%であるポリエーテルアミドイミドである。

【0061】上記芳香族ポリカルボン酸のうち、3価の芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数9~18、例えば1,2,4ートリメリット酸、1,2,5ーおよび2,6,7ーナフタレントリカルボン酸、3,3',4ージフェニルトリカルボン酸、ジフェニルスルホンー3,3',4ートリカルボン酸、ジフェニルエーテルー3,3',4ートリカルボン酸、ジフェニルエーテルー3,3',4ートリカルボン酸、ジフェニルエーテルー3,3',4ートリカルボン酸、およびこれらの酸無水物;4価の芳香族ポリカルボン酸としては、炭素数10~20、例えばピロメリット酸、ジフェニルー2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルスル・コン・2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルスル・コン・2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルスル・コン・2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルー2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルー2,2',3,3'ーテトラカルボン酸、ジフェニルコン・3,3'ーテトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。

[0062]

【0063】該芳香族ポリカルポン酸と (b1-1) の 反応における当量比は、通常 $0.9/1\sim1.1/1$ 、 樹脂物性の観点から好ましくは $0.95/1\sim1.05/1$ モルである。

【0064】 (b2-2) を構成するポリアミドイミド (Q2) の含量は、エラストマーの樹脂物性付与の観点 から、好ましくは20~70重量%、さらに好ましくは $30\sim60$ 重量%である。また、ポリアミドイミド (Q2) のMnは、(b2-2) のエラストマーの樹脂物性 30 の観点から好ましくは500~3,000、さらに好ましくは800~2,000である。

【0065】(b2-2)の製法としては、ポリアミド イミド(Q2)が前記①、②および③のそれぞれの場合 により、次のような方法が挙げられるが、特に限定され るものではない。即ち、ラクタム、芳香族ポリカルポン 酸および(b1-1)を、芳香族ポリカルポン酸と(b 1-1) の当量比が通常0.9~1.1 (好ましくは 0.95~1.05) になる割合で、ラクタム、芳香族 ポリカルポン酸および(b1-1)の合計重量に対し て、エラストマーの導電性の観点から、(b1-1)が 30~80重量%、好ましくは40~70重量%となる よう混合し、生成する重合体の水分含有率を0.1~1 重量%に保ちながら、通常150~300℃、好ましく は180~280℃で重縮合させる方法である。重縮合 させる際には、反応温度を段階的に昇温させることもで きる。この際、一部のラクタムは未反応で残るが、後述 する成形体の樹脂物性の観点から減圧下に留去して反応 混合物から除いておくことが望ましい。未反応のラクタ ムを除いた後の反応混合物は、必要に応じて減圧下

(0.03~3kPa)、通常200~300℃ (好ま

しくは230~280℃) で重合することによりさらに 高分子量の重合体にすることができる。また、(Q2) がアミノカルポン酸と該芳香族ポリカルポン酸とからな るポリエーテルアミドイミド、(Q2) がジアミンとジ カルボン酸とのアミドと、該芳香族ポリカルボン酸とか らなるポリエーテルアミドイミドも上記と同じ方法で製 造できる。

【0066】ポリエーテルエステル(b2-3)として は、例えば、特公昭58-19696号公報記載のポリ エーテルエステルが挙げられる。 (b2-3) は、ポリ 10 エステル(Q3)と(b1-1)とから構成される。 (Q3) としては、ジカルボン酸(前記のもの) とジオ ール (b01) とのポリエステル; 炭素数6~12のラ クトンもしくは炭素数6~12のオキシカルポン酸のポ リエステル;およびこれらの混合物が使用できる。(b 2-3)の製造方法としては、 下記製法①および②が 挙げられるが、特に限定されるものではない。製法(1): (b1-1) と (b2-1) の構成成分として例示した ジカルボン酸もしくはこれらのエステル形成性誘導体 [低級(炭素数1~4)アルキルエステル、酸無水物な 20 ど] を髙温(160~270℃)、減圧下(0.03~ 3 k P a) で重合反応を行う方法。製法②: (b1-1) とポリエチレンテレフタレート、ポリプチレンテレ フタレート等を高温(160~270℃)、減圧下 (0.03~3kPa) でエステル交換反応を行う方 法。上記製法のうち、反応制御の観点から好ましいのは 製法のである。

【0067】(b2-3)中の(b1-1)の含量は、 エラストマーの帯電性付与および樹脂組成物の成形性の 観点から好ましくは30~80重量%、さらに好ましく 30 は40~70重量%であり、(b2-3)の融点 [測定 は示差走査熱量測定法(以下、DSC法と略記)によ る] は耐熱性の観点から好ましくは100℃以上、さら に好ましくは120~210℃である。

【0068】ポリエーテルウレタン(b2-5)は、前 記有機ポリイソシアネートと、(b1-1)又は(b1 -2) 及び必要により鎖伸長剤[前記(b01)におけ る2価アルコールおよびジアミン (前記のもの) 等] と から構成され、例えば特公昭47-35300号公報、 特開昭62-236854号公報、特公平3-2965 40 65号公報に記載のものが挙げられる。(b2-5) は、有機ポリイソシアネートと、(b1-1)又は(b 1-2) から選ばれる1種または2種以上、および必要 により鎖伸長剤を反応させることにより得られる。反応 させる際のイソシアネート基/水酸基又はアミノ基の当 **量比)は1/1~20/1、好ましくは1/1.2~1** 0/1、さらに好ましくは1/1. 5~5/1である。 【0069】有機ポリイソシアネートとしては、前記の ものが使用でき、エラストマーの樹脂物性の観点から好 ましいのはTDI、MDI及びHDI、特に好ましいの 50 アンモニウム塩含有複素環基が好ましい。二価の四級ア

はHDIである。

【0070】ポリエーテルウレタンの製造は一段法(ワ ンショット法) および多段法 [予めイソシアネート基末 端プレポリマーを形成しておいて(b1-1)または (b1-2) と反応させてポリウレタンを形成するプレ ポリマー法またはセミプレポリマー法]の何れでも行う ことができる。

【0071】カチオン性ポリマー(b3)としては、非 イオン性分子鎖 (c1) で隔てられた2~80個、好ま しくは3~60個のカチオン性基(c2)を分子内に有 するカチオン性ポリマーが使用できる。(c1)として は、二価の炭化水素基:エーテル結合、チオエーテル結 合、カルポニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミ ド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カー ポネート結合及びシロキシ結合から選ばれる少なくとも 1種の結合を有する二価の有機基;及び窒素原子又は酸 素原子を含む複素環構造を有する二価の有機基からなる 群より選ばれる少なくとも1種の二価の有機基が挙げら れる。

【0072】二価の炭化水素基としては、炭素数1~1 8 (好ましくは2~8) の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水 素基(アルキレン基及びアルケニレン基等)、炭素数6 ~20の芳香族炭化水素基及び炭素数4~15の脂環式 炭化水素基等が挙げられる。エーテル結合、チオエーテ ル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、 アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、 カーポネート結合又はシロキシ結合を有する二価の有機 基としては、(ポリ)オキシアルキレン基、例えば前記 ポリエーテルジオール (b1-1) の水酸基を除いた残 基及びモノエーテルジオールの水酸基を除いた残基;上 記に相当する(酸素原子がイオウ原子に置き換った)ポ リチオエーテルのSH基を除いた残基;ポリエステル及 び/又はポリアミドから水酸基、アミノ基またはカルボ キシル基を除いた残基;ポリウレタン及び/又はポリウ レアから水酸基、アミノ基またはイソシアネート基を除 いた残基;ポリカーボネート[前記ジオール(b01) とホスゲンとから誘導される] から水酸基を除いた残 基;ポリオルガノシロキサンの残基等が挙げられる。

【0073】これらの(c1)のうちエラストマーの樹 脂物性の観点から好ましいのは、二価の炭化水素基及び エーテル結合を有する二価の有機基、更に好ましいのは 炭素数2~8のアルキレン基(ヘキサメチレン基等)、 フェニレン基及び(ポリ)オキシアルキレン基、特に (ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシプロピレン 基である。(c1)のMnは、通常28~10,00 0、好ましくは300~5、000である。

【0074】カチオン性基(c2)としては、四級アン モニウム塩又はホスホニウム塩を有する基が挙げられ る。四級アンモニウム塩を有する基としては二価の四級

ンモニウム塩基含有複素環基としては、二価の三級アミ ノ基含有複素環基[例えば二価のイミダソール環基 (1, 4-イミダソレン基及び2-フェニル-1, 4-イミダゾレン基等)、二価のピペリジン環基(2,3) -、3,4-又は2,6-ピペリジレン基等)及び二価 の芳香複素環基(2, 3-、2, 4-、2, 5-、2, 6-、3,4-又は3,5-ピリジレン基、2,5-ピ リミジニレン基、3,6-ピリダジニレン基及び2,5 .-ピラジニレン基等)]が四級化された構造の基が挙げ られる。

【0075】 (c2) の対アニオンとしては、Hamm e t tの酸度関数 (-H_e) が12以上の超強酸 (プロ トン酸とルイス酸との組み合わせ等)のアニオン、およ びその他のアニオンが挙げられる。超強酸のアニオンと しては、例えばBF、、PF、、SbF、、AsF、、 TIF., BF, CI, PF, CI, SbF, CI, A s F, C 1 , T 1 F, C 1 , B F, B r , P F, B r , SbF, Br, AsF, Br, TlF, Br, BF II、PF, II、SbF, II、AsF, II およびTI F: I が挙げられる。その他のアニオンとしては、例え 20 ばハロゲンイオン (F'、C1'、Br'、I'等)、OH 、PO. 、アルキルサルフェートイオン(CH.OSO , 、C, H, OSO, 、CF, OSO, 等)、C1O, 等 が挙げられる。これらのうち、エラストマーの耐熱性及 び導電性の観点から好ましいのはSbF、、AsF、、、 TIF. 、およびさらに好ましいのはBF. 、PF. で ある。

【0076】(b3)の末端構造は、(a)との反応性 の観点からカルボニル基を含有する基、水酸基又はアミ ノ基であることが望ましい。(b3)のMnは、導電性 30 及び(a)との反応性の観点から、好ましくは500~ 20,000、更に好ましくは1,000~15,00 0、特に好ましくは1,200~8,000である。 【0077】アニオン性ポリマー(b4)としては、ス ルホニル基を有するジカルポン酸と、ジオール (b0 1) 又はポリエーテル(b1) とを必須構成単位とし、 かつ分子内に2~80個、好ましくは3~60個のスル ホニル基を有するアニオン性ポリマーが使用できる。ス ルホニル基を有するジカルポン酸としては、スルホニル 基を有する芳香族ジカルボン酸、スルホニル基を有する 40 脂肪族ジカルポン酸及びこれらのスルホニル基のみが塩 となったものが使用できる。

【0078】スルホニル基を有する芳香族ジカルポン酸 としては、炭素数8~20、例えば5-スルホイソフタ ル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル 酸、4-スルホー2、6-ナフタレンジカルボン酸及び これらのエステル形成性誘導体 [低級アルキル (炭素数 1~4) エステル (メチルエステル、エチルエステル 等)、酸無水物等]が挙げられる。スルホニル基を有す る脂肪族ジカルポン酸としては、例えばスルホコハク酸 50 なわち、アルキル基またはアルケニル基)、あるいは

及びそのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの スルホニル基のみが塩となったものとしては、アルカリ 金属の塩、アルカリ土類金属の塩、アンモニウム塩、ヒ ドロキシアルキル(炭素数2~4)基を有するモノ、ジ 又はトリアミン等のアミン塩、これらアミンの四級アン モニウム塩及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。 これらのうち好ましいものは、スルホニル基を有する芳 香族ジカルボン酸である。

【0079】(b4)を構成する(b01)又は(b

10 1) のうち好ましいものは、炭素数2~10のアルカン

ジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコー ル (重合度2~20)、ピスフェノール (ピスフェノー ルA等)のEO付加物(付加モル数2~60)及びこれ らの2種以上の混合物である。(b4)のMnは、導電 性及び(a)との反応性の点から、好ましくは500~ 20,000、更に好ましくは1,000~15,00 0、特に好ましくは1,200~8,000である。 【0080】(A)は、公知の方法、例えば前記変性ポ リオレフィン(a1-1)に、ポリエーテルジオール (b1-1) を加えて減圧下、通常200~250℃で 重合(重縮合)反応を行う方法、または、一軸もしくは 二軸の押出機を用い、通常160~250℃、滞留時間 0. 1~20分で重合する方法により製造することがで きる。上記の重合反応では、公知の触媒、例えばアンチ モン触媒(三酸化アンチモン等);スズ触媒(モノブチ ルスズオキシド等);チタン触媒(テトラプチルチタネ ート等);ジルコニウム触媒(テトラブチルジルコネー ト等) ; 有機酸金属塩触媒 [ジルコニウム有機酸塩(酢 酸ジルコニル等)、酢酸亜鉛等]:およびこれらの2種 以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましいの は、ジルコニウム触媒およびジルコニウム有機酸塩、さ らに好ましいのは酢酸ジルコニルである。触媒の使用量 は、(a) と(b) の合計重量に対して、通常0.00 1~5%、好ましくは0.01~3%である。 【0081】 (a) と (b) の組み合わせとしては、

(a1) および (a4) に対しては (b1)、 (b 2)、(b3) および(b4); (a2) および(a 5) に対しては(b1-3)、(b2)、(b3) およ び(b4); (a3)、(a6)に対しては、(b1-3)、(b2)、(b3) および(b4) である。 【0082】また、(b2) を用いる場合、先に(b 2) を製造した後、(a1)、(a2)、(a3)、 (a4)、(a5)及び/又は(a6)を反応させても よいし、(a1)、(a2)、(a3)、(a4)、 (a5) 及び/又は(a6) の存在下、(b2) を製造 してもよい。

【0083】(A)の末端は、(a)由来のカルポニル · 基、アミノ基、および/または無変性ポリオレフィン末 端(何ら変性がなされていないポリオレフィン末端、す

(b) 由来の水酸基、アミノ基、カルポニル基および/ またはイソシアネート基のいずれかである。これらのう ち反応性の観点から末端として好ましいのはカルポニル 基、アミノ基、水酸基、さらに好ましいのはカルポニル 基、水酸基である。

【0084】親水性ポリマー(b)の体積固有抵抗値 (後述の方法で、23℃、50% RHの雰囲気下で測定 される値) は、1×10°~1×10''Ω・c m、好ま しくは1×10'~1×10'Ω·cmである。体積固有 抵抗値が1×10''Ω・cmを超えると樹脂組成物の導 10 電性が低下し、1×10'Ω・cm未満では、後述の導 電性エラストマーを用いてなる成形体の物性が悪くな る。

【0085】プロックポリマー(A)の構造において、 (a) のプロックと、(b) のプロックとの繰り返し単 位の平均繰り返し数 (Nn) は、通常2~50、好まし くは2.3~30、更に好ましくは2.7~20、特に 好ましくは3~10である。Nnがこの範囲であると、 エラストマーの樹脂物性の観点から好ましい。Nnは、 (A) のMn及び H-NMR分析から、WO00/4 7652明細書に記載されている方法で求めることがで きる。

【0086】プロックポリマー(A)のMnは、導電性 の観点から、好ましくは2,000~60,000、更 に好ましくは5,000~40,000、特に好ましく は8,000~30,000である。(A)を構成する (b) の量は、(a) と(b) との合計重量に基づいて 導電性の観点から、好ましくは20~90%、さらに好 ましくは30~70%である。

【0087】本発明の導電性物質(B)としては、元素 30 の周期律表6~14族の金属(例えばチタン、クロム、 鉄、銅、コパルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、錫、 銀、金、ステンレス及びアルミニウム等)及びこれらの 合金(銅ー錫合金及び銅ー亜鉛合金等)等];該金属の 酸化物(酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ及び酸化アル ミニウム等)、炭化物(炭化珪素及び炭化チタン等)、 窒化物(窒化アルミニウム、窒化珪素及び窒化チタン 等)及び塩〔チタン酸金属塩(チタン酸カリウム及びチ タン酸ナトリウム等)、ホウ酸金属塩(ホウ酸マグネシ ウム及びホウ酸アルミニウム等)、珪酸金属塩(珪酸カ 40 ルシウム及び珪酸アルミニウム等)、炭酸金属塩(炭酸 カルシウム等)等];カーボン[カーボンブラック(オ イルファーネスプラック、チャンネルプラック、ランプ ブラック、サーマルプラック及びアセチレンプラック 等)及び黒鉛(天然黒鉛及び人造黒鉛等)、フラーレ ン、カーポンナノチューブ等];並びにこれらの併用が 挙げられる。

【0088】これらのうち好ましいのは、金属、金属酸 化物、チタン酸金属塩、ホウ酸金属塩及びカーポン、更 塩及びカーポン、特に好ましくは酸化亜鉛、酸化チタ ン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びカーポ ンプラック、カーボンナノチューブである。

【0089】(B)の形状としては、繊維状(ウイスカ 状及びテトラポット状を含む)、針状、粒状、フレーク 状及びチューブ状等が挙げられる。繊維状導電性物質の 長さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点 から、 $1 \sim 100 \mu \text{ m}$ が好ましく、更に好ましくは1. $5 \sim 70 \mu m$ 、特に好ましくは $2 \sim 50 \mu m$ である。ま た、太さは、導電性エラストマーの成形性及び導電性の 観点から、 $0.01\sim10\mu$ mが好ましく、更に好まし くは $0.02\sim5\mu m$ 、特に好ましくは $0.03\sim4\mu$ mである。

【0090】針状導電性物質の長軸の長さは、導電性工 ラストマーの成形性及び導電性の観点から、1~100 μ mが好ましく、更に好ましくは1.5~70 μ m、特 に好ましくは2~50 μ mである。また、長軸の長さと 短軸の長さとの比(アスペクト比)は、導電性エラスト マーの成形性及び導電性の観点から、10~1,000 が好ましく、更に好ましくは50~800、特に好まし くは100~500である。

【0091】粒状導電性物質の一次(凝集していない状 態を意味する)体積平均粒径は、導電性エラストマーの 成形性及び導電性の観点から、好ましくは0.01~5 $0 \mu m$ 、更に好ましくは $0.02 \sim 30 \mu m$ 、特に好ま しくは $0.03\sim10\mu m$ である。

【0092】フレーク状導電性物質の長軸の長さは、導 電性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ま しくは1~100 μ m、更に好ましくは5~70 μ m、 特に好ましくは $10\sim50\mu$ mである。また、アスペク ト比は、導電性エラストマーの成形性及び導電性の観点 から、好ましくは10~1,000、更に好ましくは5 0~800、特に好ましくは100~500である。

【0093】チューブ状導電性物質の長さは、導電性工 ラストマーの成形性及び導電性の観点から、好ましくは $1\sim100\mu m$ 、更に好ましくは1. $5\sim70\mu m$ 、特 に好ましくは2~50 μ mである。また、直径は、導電 性エラストマーの成形性及び導電性の観点から、好まし くは0. 1~50nm、更に好ましくは0. 1~30n m、特に好ましくは0.1~20nmである。

【0094】導電性物質の組成と形状の組み合わせとし て導電性の観点から好ましいのは、カーボン繊維(PA N系炭素繊維及びピッチ系炭素繊維等)、フラーレン及 びカーポンフレーク、および更に好ましいのは金属(ア ルミニウム、鉄、銅、ステンレス、銀メッキ銅及び黄銅 等)繊維、酸化金属ウイスカ(酸化亜鉛ウイスカ、酸化 チタンウイスカ、酸化スズウイスカ及び酸化アルミニウ ムウイスカ等)、チタン酸金属塩ウイスカ(チタン酸カ リウムウイスカ及びチタン酸ナトリウムウイスカ等)、 に好ましくは金属酸化物、チタン酸金属塩、ホウ酸金属 50 ホウ酸金属塩ウイスカ (ホウ酸マグネシウムウイスカ及

24

びホウ酸アルミニウムウイスカ等)、カーボンナノチュープ及びカーボンブラック、特に好ましいのは酸化亜鉛ウイスカ、酸化チタンウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、カーボンナノチューブ及びカーボンブラックである。

【0095】 (B) の体積固有抵抗値は、エラストマーの導電性の観点から好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}$ $\Omega\cdot cm$ 、更に好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ 、特に好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ 、最も好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ である。

【0096】(B)の使用量は、(A)及び(B)の合計重量に基づいて、 $0.01\sim20\%$ が好ましく、更に好ましくは $0.02\sim15\%$ 、特に好ましくは $0.03\sim10\%$ である。0.01%以上では導電性が更に良好とり、20%以下では成形性が更に良好となり、また該エラストマーの比重が大きくなり過ぎることもない。

【0097】本発明の導電性エラストマーの体積固有抵抗値は、好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ 、更に好ましくは $1\times10^{-1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ 、特に好ましくは $1\times10^{1}\sim1\times10^{1}\Omega\cdot cm$ である。

【0098】本発明の導電性エラストマーには、必要に応じて、熱可塑性樹脂(C)を含有させることができる。(C)としては、熱可塑性の樹脂であれば特に制限なく使用でき、例えば、ビニル樹脂〔ポリオレフィン樹脂(C1)、スチレン樹脂(C2)、アクリル樹脂(C3)、ジエン(共)重合体(C4)等〕、アミド樹脂(C5)、エステル樹脂(C6)、アセタール樹脂(C7)、カーボネート樹脂(C8)、熱可塑性ウレタン樹脂(C9)およびこれら2種類以上の混合物等が使用で30きる。ビニル樹脂としては、ビニルモノマーを通常の重合法(ラジカル重合法、チーグラー触媒重合法、メタロセン触媒重合法等)により(共)重合させて得られる樹脂等が使用できる。

【0099】ピニルモノマーとしては、脂肪族炭化水素ピニルモノマー、芳香族炭化水素ピニルモノマー、アクリルモノマー、その他の不飽和モノーおよびジーカルボン酸化合物、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ピニルモノマー並びにこれらの2種類以上の組み合わせ(ランダム及び/又はブロック)等が挙げられる。

【0100】脂肪族炭化水素ビニルモノマーとしては、炭素数2~30(好ましくは2~220、更に好ましくは2~15)のビニルモノマー等が用いられ、前記オレフィン及びジエン(ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび1、11-ドデカジエン等)等を使用することができる。

【0 1 0 1 】 芳香族炭化水素ピニルモノマーとしては、 好ましくは $2\sim1$ 0)、かつハロゲン原子数 $1\sim2$ 0 炭素数 $8\sim3$ 0 (好ましくは $8\sim2$ 0 、更に好ましくは (好ましくは $1\sim1$ 0 、更に好ましくは $1\sim5$)のピニ 1 0 ~1 6)のピニルモノマー、例えば、スチレン、 0 50 ルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、塩化ビ

-、m-およびp-アルキルスチレン(例えば、ビニルトルエン、ビニルエチルベンゼン)、 $\alpha-$ アルキルスチレン(例えば、 $\alpha-$ メチルスチレン、 $\alpha-$ エチルスチレン)及びハロゲン化スチレン(例えば、クロロスチレン、プロモスチレン)等が挙げられる。なお、上記におけるアルキル基としては、炭素数 $1\sim10$ (好ましくは $2\sim10$ 、更に好ましくは $4\sim8$)のアルキル基、例えば、メチル、エチル、イソプチル、ノニル及びデシル等が挙げられる。

【0102】アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸及びその誘導体等が挙げられる。(メタ)アクリル酸の誘導体としては、例えば、アルキル(炭素数1~20、好ましくは2~18、更に好ましくは4~14)(メタ)アクリレート {例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベキシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート及びテトラデシル(メタ)アクリレート等}、モノー又はジーアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等}、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0103】その他の不飽和モノーおよびジーカルボン酸化合物としては、炭素数4~30(好ましくは4~20、更に好ましくは6~15)の不飽和モノーおよびジーカルボン酸(クロトン酸、マレイン酸、フマール酸及びイタコン酸等)およびその誘導体 [モノーおよびジーアルキル(炭素数1~20)エステル(クロトン酸メチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等)、酸無水物(無水マレイン酸等)及びイミド(マレイン酸イミド等)等]が挙げられる。不飽和アルコールのカルボン酸エステルとしては、炭素数4~30(好ましくは4~20、更に好ましくは4~15)のカルボン酸エステル、例えば、ビニルアルコールおよび(メタ)アリルアルコールのカルボン酸(炭素数2~4)エステル(酢酸ビニル、酢酸アリル等)が挙げられる。

【0104】不飽和アルコールのアルキルエーテルとし 40 ては、炭素数 $3 \sim 20$ (好ましくは $3 \sim 18$ 、更に好ま しくは $5 \sim 14$)のアルキルエーテル、例えば、ビニル アルコールおよび (メタ) アリルアルコールのアルキル (炭素数 $1 \sim 20$) エーテル (ビニルメチルエーテル、 ビニルエチルエーテル、ビニルプロピオンエーテル、ビ ニルブチルエーテル、ビニルー 2 -エチルヘキシルエー テル等)等が挙げられる。ハロゲン含有ビニルモノマー としては、炭素数 $2 \sim 30$ (好ましくは $2 \sim 20$ 、更に 好ましくは $2 \sim 10$)、かつハロゲン原子数 $1 \sim 20$ (好ましくは $1 \sim 10$ 、更に好ましくは $1 \sim 5$)のビニ ニリデン、クロロプレン、8-プロモ-1-オクテン及 び8-プロモー2,6-ジメチルー2-オクテン等が挙 げられる。

【0105】(C1)には、前記脂肪族炭化水素ビニル モノマー(エチレン、プロピレン、炭素数4~30のα -オレフィン等)の1種以上の(共)重合体及び脂肪族 炭化水素ピニルモノマーの1種以上と共重合可能なピニ ルモノマーの1種以上(脂肪族炭化水素ピニルモノマー /共重合可能なビニルモノマーの重量比は51/49~ 99/1、好ましくは70/30~95/5、さらに好 10 ましくは80/20~90/10) との共重合体が含ま れる。上記共重合可能なビニルモノマーとしては、前記 脂肪族炭化水素ビニルモノマー以外の前記ビニルモノマ ーが用いられる。

【0106】ポリオレフィン樹脂(C1)としては、例 えばポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/エチ レン共重合体[ランダムおよび/またはブロック付加、 共重合比 (重量比) = 0.1/99.9~99.9/ [0, 1]、プロピレンおよび/またはエチレンと他の α -オレフィン(炭素数4~12)の1種以上との共重合 20 体(ランダムおよび/またはブロック付加) 「プロピレ ンまたはエチレン/他のα-オレフィン共重合比(重量 比) = 9 9/1~5/95、エチレン/プロピレン/他 のα-オレフィン3元重合の場合、共重合比(重量比) = (1~99) / (1~99) / (1~80)]、エチ レン/酢酸ピニル共重合体(EVA) [共重合比(重量 比) = 95/5~60/40]、エチレン/エチルアク リレート共重合体(EEA) [共重合比(重量比)=9 5/5~60/40] が挙げられる。これらのうちエラ ストマーとの相溶性の観点から好ましいのは、ポリプロ 30 ピレン、ポリエチレン、プロピレン/エチレン共重合 体、プロピレンおよび/またはエチレンと炭素数4~1 2のα-オレフィンの1種以上との共重合体「プロピレ ンまたはエチレン/他のα-オレフィン共重合比 (重量 比) =90/10~10/90、エチレン/プロピレン /α-オレフィン3元重合の場合、共重合比 (重量比) = (1~99) / (1~99) / (1~80) 、ランダ ムおよび/またはプロック付加]である。

【0107】(C1)のメルトフローレート(以下、M FRと略記) は、好ましくは0.5~150、更に好ま 40 しくは1~100、特に好ましくは2~80である。M FRは、JIS K7210:1999 B法 (ポリプ ロピレン樹脂の場合;温度230℃、荷重2.16kg f、カット片の平均質量5g、ポリエチレン樹脂の場 合;温度190℃、荷重2.16kgf、その他のオレ フィン樹脂の場合;温度230℃、荷重2.16kgf カット片の平均質量5g)に準じて測定することができ る。

【0108】スチレン樹脂(C2)としては、前記芳香

びこれらのモノマーの1種以上と共重合可能なピニルモ ノマーの1種以上(芳香族炭化水素ピニルモノマー/共 重合可能なピニルモノマーの重量比は51/49~99 /1、好ましくは70/30~95/5、さらに好まし くは80/20~90/10) との共重合体が含まれ る。共重合可能なピニルモノマーとしては、前記芳香族 炭化水素ビニルモノマー以外の前記ビニルモノマーおよ びジエン等が挙げられる。

【0109】(C2)としては、例えば、芳香族炭化水 素ピニル重合体(ポリスチレン、ポリピニルトルエン 等) ; 芳香族炭化水素ビニルモノマーと(メタ) アクリ ル酸メチル、アクリロニトリルおよびプタジエンからな る群より選ばれる1種以上の単量体との共重合体 [スチ レン/アクリロニトリル共重合体(AS樹脂) [共重合 比(重量比) = 70/30~80/20]、スチレン/ メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂) [共重合比 (重量比) =60/40~90/10]、スチレン/ブ タジエン共重合体 [共重合比 (重量比) =60/40~ 95/5]、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン 共重合体(ABS樹脂) [共重合比(重量比) = (20 ~30) / (5~40) / (40~70)]、メタクリ ル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹 脂) [共重合比(重量比) = (20~30) / (5~4 0) / (40~70)] など) が挙げられる。これらの うち、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのは スチレン/ブタジエン共重合体、および更に好ましいの はポリスチレン、AS樹脂及びABS樹脂、特に好まし いのは、ポリスチレン及びABS樹脂である。(C2) のMFRは、エラストマーの樹脂物性の観点から好まし くは0.5~150、更に好ましくは1~100、特に 好ましくは2~80である。MFRは、JIS K72 10:1999 B法に準じて測定する。

【0110】(C3)としては、例えば前記アクリルモ ノマー〔アルキル(炭素数1~20) (メタ) アクリレ ート、(メタ)アクリロニトリル等〕の1種以上の (共) 重合体 [ポリ (メタ) アクリル酸メチル、ポリ (メタ) アクリル酸プチル等] およびこれらのモノマー の1種以上と共重合可能な前記ピニルモノマーの1種以 上との共重合体 [アクリルモノマー/ピニルモノマー共 重合比(重量比)は51/49~99/1、樹脂物性の 観点から好ましくは70/30~95/5、さらに好ま しくは80/20~90/10] が含まれる。 (C3) としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリアク リル酸プチル、ポリジメチルアミノアクリル酸エチル、 ポリアクリロニトリル及びポリアクリルアミド等が挙げ られる。これらのうちエラストマーの樹脂物性の観点か ら好ましいのは、ポリアクリル酸プチル、および更に好 ましいのはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニト リル及びポリアクリルアミド、特に好ましくはポリメタ 族炭化水素ピニルモノマーの1種以上の(共)重合体及 50 クリル酸メチル及びポリアクリルアミドである。 (C

3) のMFRは、好ましくは $0.5\sim150$ 、更に好ましくは $1\sim100$ 、特に好ましくは $2\sim80$ である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定することができる。

【0111】ジエン(共) 重合体(C4)としては、前 記ジエンの1種類以上の(共)重合体及びこれらのモノ マーの1種以上と共重合可能なピニルモノマーの1種以 上(ジエンモノマー/共重合可能なビニルモノマーの重 **量比は51/49~99/1、好ましくは70/30~** 95/5、さらに好ましくは80/20~90/10) との共重合体が含まれる。共重合可能なビニルモノマー としては、前記芳香族炭化水素ピニルモノマー以外の前 記ピニルモノマーが挙げられる。(C4)としては、例 えば、ポリプタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプ レン、エチレン/プロピレン/ブタジエン共重合体「共 重合比(重量) = (5~90) / (5~90/ (5~2 0)]、]及びアクリロニトリル/ブタジエン共重合体 [共重合比(重量比)=10/90~60/40] 等が 挙げられる。これらのうち、エラストマーの樹脂物性の 観点から好ましいのはアクリロニトリル/ブタジエン共 20 重合体、および更に好ましいのはポリプタジエン及びエ チレン/プロピレン/プタジエン共重合体、特に好まし いのはエチレン/プロピレン/ブタジエン共重合体であ る。(C4)のムーニー粘度は、好ましくは1~200 M、更に好ましくは5~150M、特に好ましくは10 ~100Mである。なお、ムーニー粘度は、JIS K 6300:1974に準じ、原則として、温度100 ℃、大ローター(L型)、余熱時間1分、ローターの作 動時間4分で測定されるが、粘度が100Mを越えるも のについては、小ローター(S型)により測定される。 【0 1 1 2】アミド樹脂 (C 5) としては、例えば、 ε -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサ メチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン 66、ヘキサメチレンジアミンとセパシン酸の重縮合に よるナイロン610、11-アミノウンデカン酸の重縮 合によるナイロン11、ω-ラウロラクタムの開環重合 又は12-アミノドデカン酸の重縮合によるナイロン1 2、及び該ナイロンにおける成分を2種類以上含有する 共重合ナイロンなどが挙げられる。これらのうちエラス トマーの樹脂物性の観点から好ましいのは、ナイロン1 40 2、および更に好ましいのはナイロン6及びナイロン6 6、特に好ましいのはナイロン6である。 (C 5) のMFRは、好ましくは0.5~150、更に好ましくは1 ~100、特に好ましくは2~80である。MFRは、 JIS K7210:1999 B法に準じて測定す る。(C5)の固有粘度は、特に制限はないが、好まし くは0.1~4、更に好ましくは0.2~3.5、特に 好ましくは0.3~3.0である。上記及び以下におい て固有粘度は、試料のオルトクロロフェノール0.5% 溶液を用いて、25℃でウベローデ1A粘度計で測定さ 50

れる。

【0113】エステル樹脂(C6)としては、例えば、 芳香族ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート等)、脂肪族ポリエステル(ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、ポリニモーカプロラクトン等)等が挙げられる。これらのうち、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましいのは、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンテレフタレート、プリブチレンテレフタレート、スポリエチレンアジペート、特に好ましいのは、ポリエチレンアレフタレート及びポリブチレンテレフタレートである。(C6)の固有粘度は、特に制限はないが、好ましくは0.1~4、更に好ましくは0.2~3.5、特に好ましくは0.3~3.0である。

28

【0114】アセタール樹脂(C7)としては、ホルム アルデヒド又はトリオキサンを重合したホモポリマー、 及びホルムアルデヒド又はトリオキサンと環状エーテル [前記アルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサ イド(以下、EOと略記)、プロピレンオキサイド(以 下、POと略記)、ジオキソラン等]とを共重合したコ ポリマー等が含まれる。(C7)のうち該ホモポリマー としては、例えば、ポリオキシメチレンホモポリマー、 また該共重合体としては、例えば、ポリオキシメチレン **/ポリオキシエチレンコポリマー(ポリオキシメチレン** /ポリオキシエチレン重量比90/10~99/1、ブ ロック共重合体) 等が挙げられる。(C7)のMFR は、好ましくは0.5~150、更に好ましくは1~1 00、特に好ましくは2~80である。MFRは、JI/ S K7210:1999 B法に準じて測定すること ができる。(C7)の固有粘度は、特に制限はないが、 好ましくは $0.1 \sim 4$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 3$. 5、特に好ましくは0. $3 \sim 3$. 0である。

【0115】カーボネート樹脂(C8)としては、ビスフェノールとホスゲン又は炭酸ジエステルとの重縮合物等が含まれる。ビスフェノールとしては、炭素数12~20、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'ージヒドロキシジフェニルー2,2ープタン、ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。これらのうち好ましいのはジヒドロキシビフェニル、およびさらに好ましいのはビスフェノールA、ビスフェノールF及びピスフェノールS、特に好ましいのはビスフェノールAである。(C8)のMFRは、好ましくは0.5~150、更に好ましくは1~1000、特に好ましくは2~80である。MFRは、JIS K7210:1999 B法に準じて測定することができる

【0116】熱可塑性ウレタン樹脂(C9)としては、前記有機ポリイソシアネートと、高分子ジオール[Mn500~5,000(好ましくは500~4,500、

更に好ましくは700~4,000、特に好ましくは 1,000~3,000)、例えば、前記ポリエーテル (b1)、ポリエステルジオール [前記ジオール (b0) 1)及び/又は(b1)と前記ジカルポン酸若しくは前 記ラクトンとを反応させて得られるポリエステルジオー ル]、これらのジオール中でピニルモノマー(例えばア クリロニトリル及び/又はスチレン) を重合させて得ら れるポリマーポリオール等]、前記鎖伸長剤及び必要に より反応停止剤(1価アルコール、1級若しくは2級モ ノアミン、又はモノ-若しくはジアルカノールアミン) を、ワンショット法又はプレポリマー法により、反応さ せて得られるポリウレタンが挙げられる。 (C9) の融 点は、好ましくは120~270℃、更に好ましくは1 30~260℃、特に好ましくは140~250℃であ る。融点は、DSC法(示差走査熱量測定法)により測 定され、10℃/分の昇温速度で昇温し、ピークトップ の温度を融点とする。

【0117】これらの熱可塑性樹脂(C)のうち好まし いのは、(C6)、(C7)、および更に好ましくは、 (C1)、(C2)、(C5)、特に好ましくは(C 1) である。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種以上 混合した混合樹脂として用いてもよい。混合樹脂として 好ましいのは、(C1)/(C5) [混合比(重量比) =95/5~20/80]、(C1)/(C6) [混合 比(重量比)=95/5~20/80]、(C1)/ (C7) [混合比(重量比)=95/5~20/8 0]、(C2)/(C5)[混合比(重量比)=95/ 5~20/80]、(C2)/(C6) [混合比(重量 比) =95/5~20/80] 及び(C2)/(C7) [混合比 (重量比) = 95/5~20/80] であり、 更に好ましいのは、(C1)/(C5) [混合比(重量 此) = $95/5\sim20/80$]、(C1) / (C6) [混合比 (重量比) = 95/5~20/80]、 (C 1) / (C7) [混合比 (重量比) = 95/5~20/ 80] である。

【0118】 (C) のMnは、導電性物質 (B) の分散 性及び導電性エラストマーの機械的強度の点から、好ま しくは20,000~5,000,000、更に好まし くは25,000~1,000,000、特に好ましく は30,000~500,000である。

【0119】本発明の導電性エラストマーに熱可塑性樹 脂(C)を含有させる場合、(A)、(B)及び(C) の合計重量に基づく(C)の使用量は、導電性エラスト マーの導電性及び機械的強度の観点から、好ましくは2 0~80%、更に好ましくは40~70%、特に好まし くは45~60%である。

【0120】本発明の導電性エラストマーには、導電性 エラストマーの導電性を更に向上させる目的で帯電防止 剤(D)及び/又は相溶化剤(E)を含有させてもよ い。(D)としては、界面活性剤(D 1) [アニオン界 50 塩、ラウリルスルホン酸塩およびこれらの混合物、とく

面活性剤(D11)、カチオン界面活性剤(D12)、 ノニオン界面活性剤(D13)、両性界面活性剤(D1 4) など]、(D1)中の塩以外のアルカリ金属または アルカリ土類金属の塩(D2)、イオン性液体(D3) および高分子型帯電防止剤(D4)が挙げられる。

【0121】界面活性剤(D1)のうち、アニオン界面 活性剤(D11)としては、カルポン酸塩、硫酸エステ ル塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩などが挙げ られる。(D11)を構成するカチオンとしては、塩を 形成するものであれば特に制限はなく、通常、アルカリ 金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等が挙げられ

【0122】カルボン酸塩としては、炭素数8~20の 高級脂肪酸(オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、 オレイン酸、エイコサン酸など)の塩が挙げられる。

【0123】硫酸エステル塩としては、炭素数8~20 の高級アルコール(オクチルアルコール、セチルアルコ ール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エ イコシルアルコールなど)の硫酸エステル塩および高級 20 アルキルエーテル [上記の高級アルコールのEO (1~ 50モル)付加物]の硫酸エステル塩、ロート油、ヒマ シ油、硫酸化油(硫酸化牛油、硫酸化落花生油、硫酸化 マッコー鯨油などの硫酸化油の塩など)、硫酸化脂肪酸 エステル(硫酸化オレイン酸プチル、硫酸化リシノレイ ン酸プチルなど)の塩および炭素数8~20の硫酸化オ レフィンの塩などが挙げられる。

【0124】スルホン酸塩としては、炭素数8~20の アルキル(オクチル、ラウリル、オクタデシル、エイコ シルなど)基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、 炭素数8~20のアルキル(上記のもの)スルホン酸 塩、炭素数10~20の(アルキル) ナフタレン (ジ) スルホン酸塩(1-ナフタレンスルホン酸塩、1、4-ナフタレンジスルホン酸塩、2-メチル-1-ナフタレ ンスルホン酸塩、2-メチル-1、4-ナフタレンジス ルホン酸塩など)、炭素数8~20のα-オレフィンス ルホン酸塩、イゲポンT型スルホン酸塩および炭素数8 ~20のアルキル基を有するスルホコハク酸塩ジアルキ ルエステル (スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエ ステルナトリウムなど)、ポリビニルスルホン酸塩(ポ 40 リスチレンスルホン酸の塩など) などが挙げられる。リ ン酸エステル塩としては、炭素数8~20の高級アルコ ール(前記のもの)のリン酸モノーおよびジーエステル 塩などが挙げられる。

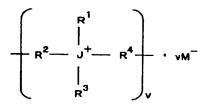
【0125】これらのアニオン界面活性剤 (D11) は、1種または2種以上の混合物でもよい。これらのう ち、導電性エラストマーの導電性の観点から好ましいの は、高級脂肪酸塩、アルキルペンゼンスルホン酸塩、ア ルキルスルホン酸塩およびこれらの混合物、さらに好ま しいのはステアリン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸

に好ましいのはステアリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムおよびこれらの混合物である。

【0126】カチオン界面活性剤(D12)としては、 第4級アンモニウム塩および/またはホスホニウム塩、 例えば、下記一般式で表される化合物などが挙げられ る。

[0127]

【化1】



【0128】式中、Jは、窒素原子またはリン原子(好ましくは窒素原子); R' およびR'は、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基または炭素数 $6 \sim 20$ の(置換) フェニル基; R' およびR'は、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合またはウレア結合を有していても 20 よく、またR' とR' とは互いに結合して環を形成していてもよい炭素数 $1 \sim 20$ のアルキレン基または(置換)フェニレン基; M' はアニオン; Vは $1 \sim 10$ (好ましくは $1 \sim 6$)の整数である。

【0129】(D12)を構成するアニオンとしては、(D12)の空気中での熱減量開始温度が200℃以上となるものが使用でき、超強酸 [Hammettの酸度関数(-H₀)が少なくとも12]の共役塩基およびそれ以外のアニオンが挙げられる。ここにおいて、熱減量開始温度は、JIS K7120:1987の8.項に 30記載のTG曲線の解析方法に準じて測定される値である。なお、R'、R'、R'およびR'にβ水素がない場合(例えば、テトラメチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム)は、ホフマン分解が起こり得ないので、超強酸の共役塩基およびそれ以外のアニオンのいずれも使用できるが、R'、R'、R'およびR'にβ水素が有る場合(例えば、トリメチルエチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム)は、超強酸の共役塩基が好ましい。

【0130】超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素など)イオン、pートルエンスルホン酸イオンおよびウンデカフルオロペンタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0131】超強酸としては、プロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。超強酸としてのプロトン酸としては、ピス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ピス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、トリス(トリフルオロメルホン酸・アルカン、過塩素酸、フルオロスルホン酸・アルカン

(炭素数1~30) スルホン酸 [例えば、メタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸など)、ポリ(n=1~30) フルオロアルカン(炭素数1~30) スルホン酸(トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸など)、ホウ酸、ホウフッ素酸、四フッ化ホウ素酸等が挙げられる。これらのうち合成の容易さの観点から好ましいのはホウフッ素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸である。

【0132】ルイス酸と組合せて用いられるプロトン酸としては、ハロゲン化水素(フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素など)、過塩素酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロプタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、およびこれらの混合物等が挙げられる。これらのうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのはフッ化水素である。

【0133】ルイス酸としては、13族元素(ホウ素、タリウムなど)のフッ化物(三フッ化ホウ素、五フッ化タリウムなど)および15族元素(リン、アンチモン、ヒ素など)のフッ化物(五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素など)が挙げられる。これらのうちエラストマーの導電性の観点から好ましいのは三フッ化ホウ素および五フッ化リンである。プロトン酸とルイス酸の組み合わせは任意であるが、これらの組み合わせからなる超強酸として、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム酸、六フッ化ホウ素酸、六フッ化タリウムスルホン酸、四フッ化ホウ素酸、六フッ化リン酸および塩化三フッ化ホウ素酸などが挙げられる。これらは、単独でも2種以上の混合物でもよい。

【0134】(D12)を構成するアニオンのうち、エラストマーの導電性の観点から好ましいのは、超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸の共役塩基)、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸のうちの三フッ化ホウ素および/または五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基である。

【0135】(D12)のうち、第4級アンモニウム塩の具体例を(イ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩と、(ロ)超強酸(プロトン酸、プロトン酸とルイス酸との組み合わせ)の共役塩基との塩に分けて例示する。

ル) イミド酸、ビス (ペンタフルオロエチルスルホニ (イ) 超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩 ル) イミド酸、トリス (トリフルオロメチルスルホニ 第4級アンモニウム、例えばテトラメチルアンモニウ ル) メタン、過塩素酸、フルオロスルホン酸、アルカン 50 ム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルペンジルア

ンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、ジデシ ルジメチルアンモニウムおよびトリメチル-2-エチル ヘキシルアンモニウムと、超強酸の共役塩基以外のアニ オン、例えばフルオライド、クロライド、プロマイド、 pートルエンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンス ルホン酸とを組み合わせた塩など

【0136】(ロ1)超強酸(プロトン酸)の共役塩基 との塩

上記の第4級アンモニウムと、超強酸 (プロトン酸) の 共役塩基、例えばメタンスルホン酸、過塩素酸、フルオ 10 ロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタ フルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホー ン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸とを組 み合わせた塩など

【0137】(ロ2)超強酸(プロトン酸とルイス酸の 組み合わせ)の共役塩基との塩

上記の第4級アンモニウムと、超強酸(プロトン酸とル イス酸の組み合わせ)の共役塩基、例えばテトラフルオ ロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム 酸、六フッ化アンチモン酸および六フッ化タリウムスル 20 ホン酸とを組み合わせた塩など

【0138】 (D12) のうち、ホスホニウム塩の具体 例を(ハ)超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩と、

(二) 超強酸(プロトン酸、プロトン酸とルイス酸の組 み合わせ)の共役塩基との塩に分けて例示する。

(ハ) 超強酸の共役塩基以外のアニオンとの塩 ホスホニウム、例えばテトラメチルホスホニウム、テト ラエチルホスホニウム、トリメチルベンジルホスホニウ ム、トリメチルドデシルホスホニウム、ジデシルジメチ ルホスホニウムおよびトリメチル-2-エチルヘキシル 30 ホスホニウムと、超強酸の共役塩基以外のアニオン、例 えばフルオライド、クロライド、プロマイド、p-トル エンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸 とを組み合わせた塩など

【0139】 (二1) 超強酸 (プロトン酸) の共役塩基 との塩

上記のホスホニウムと、超強酸(プロトン酸)の共役塩 基、例えばメタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロスル ホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオ ロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸お 40 よびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸とを組み合わ せた塩など

【0140】 (二2) 超強酸 (プロトン酸とルイス酸の 組み合わせ)の共役塩基との塩

上記のホスホニウムと、超強酸(プロトン酸とルイス酸 の組み合わせ)の共役塩基、例えばテトラフルオロホウ 酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム酸、六フ ッ化アンチモン酸および六フッ化タリウムスルホン酸と を組み合わせた塩など

導電性の観点から好ましいのは、超強酸の共役塩基 (プ ロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸と の組合せからなる超強酸の共役塩基)を有するもの、さ らに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロ トン酸とルイス酸のうち三フッ化ホウ素および/または 五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基を有するもの である。これらは、単独でも2種以上の混合物でもよ く、超強酸の共役塩基以外のアニオンと超強酸の共役塩 基との混合物であってもよい。超強酸の共役塩基以外の アニオンと超強酸の共役塩基との混合物の場合、その割 合(重量比)はエラストマーの導電性の観点から好まし くは95/5~5/95、さらに好ましくは70/30 ~30/70である。

【0142】 ノニオン界面活性剤 (D13) としては、 ポリエチレングリコール型[高級アルコール(前記のも のに同じ)のEO(1~50モル)付加物、高級脂肪酸 (前記のものに同じ)のEO(1~30モル)付加物、 高級アルキルアミン(炭素数8~18、例えば1-オク チルアミン、1-ドデシルアミン)のEO(1~50モ ル)付加物、ポリプロピレングリコール (Mn1,00 0~3,000)のEO(5~150モル)付加物な ど];多価アルコール型[ポリエチレンオキシド(重合 度 n = 3~300)、グリセリンの脂肪酸(炭素数 4~ 30、例えばカプロン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ス テアリン酸、オレイン酸など) エステル、ペンタエリス リトールの脂肪酸 (上記のもの) エステル、ソルビトー ルもしくはソルピタンの脂肪酸 (上記のもの) エステ ル、多価アルコール(炭素数3~12、例えばグリセリ ン、ソルピタン) のアルキル (炭素数1~30) エーテ ル、アルカノールアミン(炭素数2~20)の脂肪酸 (上記のもの) アミドなど] などが挙げられる。

【0143】両性界面活性剤(D14)としては、アミ ノ酸型 [高級アルキル (炭素数8~18) アミノプロピ オン酸塩など)、ベタイン型(高級アルキル(炭素数8 ~18) ジメチルベタイン、高級アルキル (炭素数8~ 18) ジヒドロキシエチルベタインなど] などが挙げら れる。これらは単独でも、2種以上を併用してもよい。 【0144】(D1)中の塩以外のアルカリ金属または アルカリ土類金属の塩(D2)としては、アルカリ金属 (リチウム、ナトリウム、カリウムなど) またはアルカ リ土類金属(マグネシウム、カルシウムなど)とプロト ン酸との塩が挙げられる。プロトン酸としては、前記ル イス酸との組み合わせに用いられるものとして例示した

【0145】(D2)の具体例としては、フッ化物(フ ッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フ ッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなど)、塩化物 (塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化 マグネシウム、塩化カルシウムなど)、臭化物(臭化リ 【0 141】上記(イ)~(二)のうちエラストマーの 50 チウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシ

もの等が挙げられる。

ウム、臭化カルシウムなど)、ヨウ化物(ヨウ化リチウ ム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネ シウム、ヨウ化カルシウムなど)、過塩素酸塩(過塩素 酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、 過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カルシウムなど)、フ ッ化スルホン酸塩(フルオロスルホン酸リチウム、フル オロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウ ム、フルオロスルホン酸マグネシウム、フルオロスルホ ン酸カルシウムなど)、メタンスルホン酸塩(メタンス ルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、メタ 10 ンスルホン酸カリウム、メタンスルホン酸マグネシウ ム、メタンスルホン酸カルシウムなど)、トリフルオロ メタンスルホン酸塩(トリフルオロメタンスルホン酸リ チウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ト リフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメ タンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスル ホン酸カルシウムなど)、ペンタフルオロエタンスルホ ン酸塩(ペンタフルオロエタンスルホン酸リチウム、ペ ンタフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、ペンタフル オロエタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタン 20 スルホン酸マグネシウム、ペンタフルオロエタンスルホ ン酸カルシウムなど)、ノナフルオロブタンスルホン酸 塩(ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフル オロプタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタン スルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸マ グネシウム、ノナフルオロブタンスルホン酸カルシウム など)、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸塩(ウン デカフルオロペンタンスルホン酸リチウム、ウンデカフ ルオロペンタンスルホン酸ナトリウム、ウンデカフルオ ロペンタンスルホン酸カリウム、ウンデカフルオロペン 30 タンスルホン酸マグネシウム、ウンデカフルオロペンタ ンスルホン酸カルシウムなど)、トリデカフルオロヘキ サンスルホン酸塩(トリデカフルオロヘキサンスルホン 酸リチウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸ナト リウム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸カリウ ム、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸マグネシウム およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸カルシウム など)等が挙げられる。これらのうちエラストマーの導 電性の観点から好ましいのは、塩化物、過塩素酸塩、さ 酸リチウム、過塩素酸カリウムおよび過塩素酸ナトリウ ムである。

【0146】イオン性液体(D3)は、前記(D1)お よび(D2)を除く化合物で、室温以下の融点を有し、 (D3) を構成するカチオンまたはアニオンのうち少な くとも一つが有機物イオンで、初期電導度が1~200 ms/cm (好ましくは10~200ms/cm) の常 温溶融塩であって、例えば、WO95/15572公報 に記載の常温溶融塩が挙げられる。

ミジニウムカチオン、グアニジニウムカチオンおよび3 級アンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0148】アミジニウムカチオンとしては、イミダゾ リニウムカチオン [1, 2, 3, 4-テトラメチルイミ ダゾリニウム、1,3,4-トリメチル-2-エチルイ ミダゾリニウム、1、3-ジメチルイミダゾリニウム、 1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム など];イミダゾリウムカチオン[1,3-ジメチルイ ミダゾリウム、1、3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチルー3-メチルイミダゾリウム、1,2,3-トリ メチルイミダゾリウムなど];テトラヒドロピリミジニ ウムカチオン [1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テ トラヒドロビリミジニウム、1,2,3-トリメチルー 1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒ ドロビリミジニウム、1,2,3,5-テトラメチルー 1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど]: ジヒドロピリミジニウムカチオン [1,3-ジメチルー 1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、 1, 2, 3-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロビリミジニウム、1,2,3,4-テトラメチ ルー1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウ ムなど]などが挙げられる。

【0149】 グアニジニウムカチオンとしては、イミダ . ゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン[2-ジメチルアミノー1,3,4-トリメチルイミダソリニ ウム、2-ジエチルアミノ-1,3,4-トリメチルイ ミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチ ルー4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ -1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウムな ど];イミダゾリウム骨格を有するグアニジニウムカチ オン[2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイ ミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1,3,4-トリ メチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルー4-エチルイミダゾリウム、2-ジメチルア ミノー1ーメチルー3、4ージエチルイミダゾリウムな ど];テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニ ジニウムカチオン [2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルー1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニ らに好ましいのは塩化リチウム、塩化カリウム、過塩素 40 ウム、2-ジエチルアミノ-1,3,4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジニウム、2-ジ エチルアミノー1、3-ジメチルー4-エチルー1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジニウムなど]:ジヒ ドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオ ン[2-ジメチルアミノー1,3,4-トリメチルー 1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、 2-ジエチルアミノー1、3、4-トリメチルー1、4 -もしくは-1,6-ジヒドロピリミジニウム、2-ジ エチルアミノー1, 3-ジメチルー4-エチルー1, 4 【0 1 4 7】 (D 3) を構成するカチオンとしては、ア 50 -もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウムなど] な

38

どが挙げられる。

【0150】3級アンモニウムカチオンとしては、メチ ルジラウリルアンモニウムなどが挙げられる。

【0151】上記のアミジニウムカチオンおよびグアニ ジニウムカチオンは1種単独でも、また2種以上を併用 してもいずれでもよい。これらのうち、初期電導度の観 点から好ましいのはアミジニウムカチオン、さらに好ま しいのはイミダゾリウムカチオン、特に好ましいのは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンである。 【0152】イオン性液体(D3)において、アニオン 10 を構成する有機酸および/または無機酸としては下記の ものが挙げられる。有機酸としては、カルボン酸、硫酸 エステル、高級アルキルエーテル硫酸エステル、スルホ ン酸、リン酸エステルなどが挙げられ、例えば、前記 (D1) および (D2) に記載の有機酸を使用すること ができる。無機酸としては、リン酸、ホウ酸、ホウフッ 素酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、 六フッ化アンチモン酸、六フッ化ヒ素酸、などが挙げら れる。上記有機酸および無機酸は1種単独でも2種以上

【0153】上記有機酸および無機酸のうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは、イオン性液体 (D3)を構成するアニオンのHamett 酸度関数 $(-H_{\bullet})$ が $12\sim100$ である、超強酸の共役塩基、超強酸の共役塩基以外のアニオンおよびこれらの混合物である。

の併用でもいずれでもよい。

【0154】超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、例えば、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素など)イオン、アルキル(炭素数1~12)ペンゼンスルホン酸(pートルエンスルホン酸など)イオンおよびポリ(n 30=1~25)フルオロアルカンスルホン酸(ウンデカフルオロペンタンスルホン酸など)イオン等が挙げられる。

【0155】超強酸としては、前記のもの、即ちプロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。超強酸としてのプロトン酸は前記のものが挙げられる。また、ルイス酸と組み合わせるプロトン酸も前記のものが挙げられ、それらのうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのはフッ化水素である。ルイス酸としては、前記のものが挙げられる。それらのうちで、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは三フッ化ホウ素および五フッ化リンである。プロトン酸とルイス酸の組み合わせは前記のように任意である。

【0156】上記のアニオンのうち、イオン性液体の初期電導度の観点から好ましいのは超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸)、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸と、三フッ化ホウ素および/または五フッ化リンとからなる超強酸の共役50

塩基である。

【0157】 (D1)、 (D2) 及び/又は (D3) の使用量は、 (A)、 (B) 及び (C) の合計重量に基づいて、通常10%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.001~5%、更に好ましくは0.005~4%、特に好ましくは0.01~3%、最も好ましくは0.01~2%である。上記範囲内とすることで導電性エラストマーの機械的強度と導電性のパランスが更に良好となる傾向がある。

【0158】導電性エラストマーに(D1)、(D2)及び(D3)を添加する方法としては特に限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、(A)の製造(重合)時に予め(D1)、(D2)及び/又は(D3)を添加し、分散させておくのが好ましい。(D1)、(D2)及び/又は(D3)を(A)の製造時に添加するタイミングは特に制限なく、重合前、重合中及び重合後のいずれでもよい。

【0159】高分子型帯電防止剤(D4)としては、例えば、特開平7-10989号公報に記載のピスフェノールAのポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミド等が挙げられる。(D4)の使用量は、(A)、(B)及び(C)の合計重量に基づいて、通常50%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは0.5~40%、更に好ましくは1~30%、特に好ましくは5~20%である。上記範囲内とすることで導電性が更に良好となる傾向がある。

【0160】相溶化剤(E)としては、カルボキシル基、エボキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(極性基)を有する変性ビニル重合体等が使用でき、例えば、特開平3-258850号公報に記載の重合体などが挙げられる。また、例えば、特開平6-345927号公報に記載のスルホニル基を有する変性ビニル重合体、ポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体等も使用できる。

(E) は、特に(A) と、(C1)以外の(C)との相溶性を向上させるのに有効である。

【0161】相溶化剤(E)の使用量は、(A)、

(B) 及び(C) の合計重量に基づいて通常 20%以下、エラストマーの樹脂物性の観点から好ましくは $0.1\sim15\%$ 、更に好ましくは $1\sim10\%$ 、特に好ましくは $1.5\sim8\%$ である。上記範囲内とすることで機械的強度と導電性のパランスが更に良好となる傾向がある。

【0162】(D4)及び/又は(E)を添加する方法としては、未反応の(a)及び/又は(b)と反応するのを避ける観点から、重合して得られた(A)に添加する方法が好ましい。

【0163】本発明の導電性エラストマーには、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の樹脂用添加剤 (F)を必要により添加することができる。 (F) 全体の使用

量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常20 0%以下、好ましくは0.05~150%である。該 (F) は、(A)~(B)、又は(A)~(B) および 必要により(C)、(D)及び/又は(E)を含有させ てなる樹脂組成物の混合後に添加してもよいし、 (A) に予め含有させておいてもいずれでもよい。(F)とし ては、着色剤 (F1)、充填剤 (F2)、核剤 (F 3) 、滑剤(F4)、可塑剤(F5)、離型剤(F 6)、酸化防止剤(F7)、紫外線吸収剤(F8)、抗 菌剤(F9)および難燃剤(F10)等が挙げられる。 【0164】着色剤(F1)としては、顔料および染料 が挙げられる。顔料としては、無機顔料(酸化チタン、 オーレオリン、酸化鉄、酸化クロム、硫化カドミウムな ど) ;有機顔料(アゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ 系、キレートアゾ系、ベンジイミダゾロン系、フタロシ アニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソイン ドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロ ン系、アンスラキノン系など)が挙げられる。

【0165】染料としては、アソ系、アントラキノン 系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、 ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キ サンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノンイミ ン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ 系、アニリン系などが挙げられる。 (F1) の使用量 は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5重量 %以下、好ましくは0.1~3重量%である。

【0166】充填剤 (F2) としては、 (B) 以外の繊 維状、粉粒状、板状の充填剤などが挙げられる。繊維状 充填剤としては、ガラス繊維、シリカ繊維、シリカーア ルミナ繊維、ジルコニア繊維およびアラミド繊維などが 30 挙げられる。これらのうち成形体の機械強度の観点から 好ましいのはガラス繊維およびシリカ繊維である。粉粒 状充填剤としてはシリカ、石英粉末、ガラスピーズおよ び珪酸塩(珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリ ン、タルク、クレーなど) などが挙げられる。板状充填 剤としてはマイカおよびガラスフレークなどが挙げられ る。これらの充填剤は1種単独または2種以上の併用の いずれでもよい。上記の充填剤のうち成形体の機械強度 の観点から好ましいのは繊維状充填剤、とくにガラス繊 維である。 (F2) の使用量は (A) と (B) の合計重 40 量に基づいて、通常150%以下、好ましくは5~10 0%である。

【0167】核剤 (F3) としては、1,3,2,4-ジーベンジリデンーソルビトール、アルミニウムーモノ ーヒドロキシージーp-t-プチルペンゾエート、ソジ ウムービス(4 - t - ブチルフェニル)フォスフェー ト、安息香酸ナトリウムなどが挙げられる。 (F3) の 使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常 20%以下、好ましくは1~10%である。

パロウワックスなど)、高級脂肪酸(前記のもの、例え ばステアリン酸など)、高級アルコール(前記のもの、 例えばステアリルアルコールなど)、高級脂肪酸アミド (ステアリン酸アミドなど) などが挙げられる。 (F 4)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づい て、通常20%以下、好ましくは1~10%である。 【0169】可塑剤 (F5) としては、芳香族カルポン 酸エステル系 [フタル酸エステル(ジオクチルフタレー ト、ジプチルフタレートなど)など]、脂肪族モノカル ポン酸エステル系〔メチルアセチルリシノレート、トリ エチレングリコールジベンゾエートなど]、脂肪族ジカ ルボン酸エステル系 [ジ(2-エチルヘキシル) アジベ ート、アジピン酸-プロピレングリコール系ポリエステ ルなど]、脂肪族トリカルボン酸エステル系 [クエン酸 エステル類(クエン酸トリエチルなど)など]、リン酸 トリエステル系 [トリフェニルホスフェートなど]、エ ポキシ系 [エポキシ化油、エポキシ脂肪酸エステル (エ ポキシブチルステアレート、エポキシオクチルステアレ ートなど)など]、石油樹脂などが挙げられる。(F 5)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づい て、通常20%以下、好ましくは1~10%である。 【0170】離型剤(F6)としては、高級脂肪酸(前 記のもの)の低級(炭素数1~4)アルコールエステル (ステアリン酸プチルなど)、脂肪酸(炭素数4~3 0) の多価アルコールエステル (硬化ヒマシ油など)、 脂肪酸(上記のもの)のグリコールエステル(エチレン グリコールモノステアレートなど)、流動パラフィンな どが挙げられる。 (F6) の使用量は、(A) と(B) の合計重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは

0.1~5%である。 【0171】酸化防止剤 (F7) としては、フェノール 系〔単環フェノール [2,6-ジーtープチルーpーク レゾール、プチル化ヒドロキシアニソールなど]、多環 フェノール〔1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-ト リス(3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロキシベンジ ル) ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル) ブタン、テトラ キス [メチレン-3-(3'、5'-ジ-t-プチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン [商品名「イルガノックス1010」、チバガイギー (株) 製] など)、ピスフェノール[2,2'-メチレ ンピス (4-メチル-6-t-プチルフェノール)、 4, 4'-ブチリデンピス(3-メチル-6-t-ブチ ルフェノール)、4,4'-チオピス(3-メチル-6 - t - プチルフェノール) など] など];硫黄系(ジラ ウリルー3,3'ーチオジプロピオネート、ジステアリ ル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリ ルー3、3'ーチオジプロピオネート、ジミリスチルー 3、3 ーチオジプロピオネート、ジステアリルー β 、 【0.16.8】滑剤(F.4)としては、ワックス(カルナ 50 β '-チオジプチレート、ジラウリルサルファイドな

50

ど〕;リン系 (トリフェニルホスファイト、トリイソデ シルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイ ト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジーt-プチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンピス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オク チルフォスファイト、4,4'-ブチリデンービス(3 -メチル-6-t-プチルフェニルジトリデシル) ホス ファイト、サイクリックネオペンタンテトライルピス (オクタデシルホスファイト)、サイクリックネオペン タンテトライルピス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メ 10 チルフェニル) ホスファイト) 、サイクリックネオペン タンテトライルピス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニ ル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトール ジホスファイト〕;アミン系〔オクチル化ジフェニルア ミン、N-n-プチル-p-アミノフェノール、N. N ージイソプロピルーp-フェニレンジアミン、N, N-ピス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニ レンジアミン、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジ アミン、Ν-フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル -β-ナフチルアミン、フェノチアジンなど) などが挙 20 げられる。(F7)の使用量は、(A)と(B)の合計 重量に基づいて、通常5%以下、好ましくは0.1~3 %である。

【0172】紫外線吸収剤 (F8) としては、ベンソト リアゾール系[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキ シフェニル) ベンゾトリアゾールなど]、ベンソフェノ ン系(2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒド ロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ ベンゾフェノンなど)、サリチル酸系(フェニルサリチ 30 レート、p-t-ブチルフェニルサリチレート、p-オ クチルフェニルサリチレートなど)、アクリレート系 (2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3', 1-ジ フェニルアクリレートなど) などが挙げられる。 (F 8) の使用量は、(A) と(B) の合計重量に基づい て、通常5%以下、好ましくは0.1~3%である。 【0173】抗菌剤 (F9) としては、4級アンモニウ ム塩 [トリメトキシシリループロピルオクタデシルアン モニウムクロライドなど〕、ピリジン系化合物 [2, 3, 5, 6-チトクロロー4- (メチルスルフォニル) - ピリジン]、有機酸(エステル)[安息香酸、ソルビ ン酸、パラオキシ安息香酸エステルなど〕、ハロゲン化 フェノール[2, 4, 6-トリプロモフェノールナトリ ウム塩、2、4、6-トリクロロフェノールナトリウム 塩、パラクロロメタキシレノールなど】、有機ヨウ素 [4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマー ル、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3 - オンなど〕などが挙げられる。 (F9) の使用量は、 (A) と(B) の合計重量に基づいて、通常3%以下、 好ましくは0.05~1%である。

【0174】 難燃剤 (F10) としては、リン系、トリ アジン系、ハロゲン系および無機系の難燃剤が挙げられ る。リン系としては、リン酸化物(三酸化リン、四酸化 リン、五酸化リンなど);リン酸化合物(リン酸、亜リ ン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン 酸など);リン酸塩[リン酸アンモニウム塩(モノアン モニウムホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、 アンモニウムポリホスフェートなど)、リン酸メラミン 塩(メラミンモノホスフェート、メラミンジホスフェー ト、メラミンポリホスフェートなど)、リン酸金属塩 (リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウ ム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなど)な ど〕;リン酸エステル〔脂肪族リン酸エステル [トリメ チルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプチ ルホスフェート、トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェ ート、トリプトキシエチルホスフェート、モノイソデシ ルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッ ドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシ ッドホスフェートなど]、芳香族リン酸エステル [トリ フェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ト リキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェ ニル) ホスフェート、トリス (フェニルフェニル) ホス フェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェ ニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェー ト、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、 ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、ジ フェニルー2-アクリロイルオキシエチルホスフェー ト、ジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホス フェートなど]、芳香族ジ(リン酸エステル) [レゾル シノール・ピス (ジフェニルホスフェート)、レゾルシ ノール・ピス (ジキシレニルホスフェート)、レゾルシ ノール・ピス (ジクレジルホスフェート)、ハイドロキ ノン・ビス (ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノ ン・ピス(ジキシレニルホスフェート)、ハイドロキノ ン・ピス (ジクレジルホスフェート)、ピスフェノール A・ピス(ジフェニルホスフェート)、ピスフェノール A・ピス(ジキシレニルホスフェート)、ピスフェノー ルA・ピス (ジクレジルホスフェート) など]、芳香族 ポリ(3価またはそれ以上)(リン酸エステル)[ポリ **(レゾルシノール・フェニルホスフェート)、ポリ(レ** ゾルシノール・クレジルホスフェート)、ポリ(レゾル シノール・キシレニルホスフェート)、ポリ(ハイドロ キノン・フェニルホスフェート)、ポリ(ハイドロキノ ン・クレジルホスフェート)、ポリ(ハイドロキノン・ キシレニルホスフェート)、ポリ(ピスフェノールA・ フェニルホスフェート)、ポリ(ピスフェノールA・ク レジルホスフェート)、ポリ(ピスフェノールA・キシ レニルホスフェート) など] などが挙げられる。

【0175】トリアジン系としては、メラミン誘導体 【メラミン、メチロールメラミン類など】;シアヌル

酸、イソシアヌル酸またはその誘導体〔シアヌル酸、メ チルシアヌレート、ジエチルシアヌレート、トリメチル シアヌレート、トリエチルシアヌレート、イソシアヌル 酸、メチルイソシアヌレート、N, N'-ジエチルイソ シアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリス エチルイソシアヌレート、ピス (2-カルポキシエチ ル) イソシアヌレート、1,3,5-トリス(2-カル ボキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2, 3-エ ポキシプロピル) イソシアヌレートなど] ; メラミン アヌル酸 (誘導体) との塩など] などが挙げられる。 【0176】ハロゲン系としては、脂肪族あるいは脂環

族炭化水素の臭素化物(ヘキサプロモシクロドデカンな ど) ; 芳香族化合物の臭素化物(ヘキサブロモベンゼ ン、エチレンピスペンタプロモジフェニル、デカプロモ ジフェニルエーテル、オクタプロモジフェニルエーテ ル、2、3-ジプロモプロピルペンタプロモフェニルエ ーテルなど) ; 臭素化ピスフェノールおよびその誘導体 [テトラプロモピスフェノールA、テトラプロモビスフ ェノールAビス(2,3-ジプロモプロピルエーテ ル)、テトラプロモピスフェノールA(2-プロモエチ ルエーテル)、テトラプロモビスフェノールAジグリシ ジルエーテル、テトラプロモピスフェノールAジグリシ ジルエーテルとトリプロモフェノール付加物など];臭 素化ピスフェノール誘導体オリゴマー [テトラブロモビ スフェノールAポリカーポネートオリゴマー、テトラブ ロモピスフェノールAジグリシジルエーテルとプロモ化 ビスフェノール付加物エポキシオリゴマーなど];臭素 系芳香族化合物 [テトラプロモフタレーロジオール、テ トラプロモフタレートエステル、テトラプロモフタレー 30 トジソジウム、ポリ(ペンタプロモベンジルポリアクリ レート)、ペンタプロモフェノール、プロモフェノキシ エタノール、臭素化フェノール (ノボラック型)、ジブ ロモクレジルグリシジルエーテル、臭素化芳香族トリア ジン、ピニルプロマイド、トリプロモフェノール、ジブ ロモフェノール、ジプロモメタクレゾール、ジプロモネ オペンチルグリコール、エチレンピステトラブロモフタ ルイミド、エチレンピスジプロモノルボルナンジカルボ キシイミド、ビス(2,4,6-トリプロモフェノキ シ) エタン、臭素化アクリル系樹脂など];塩素系化合 40 物[塩素化パラフィン、塩素化ナフタレン、パークロロ ペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸、塩素化芳香 族化合物、塩素化脂環状化合物など] などが挙げられ

【0177】無機系としては、水酸化アルミニウム、水 酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、四酸化アンチモ ン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、硼 酸、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、酸化硼素などが挙げられ る。 (F10) の使用量は、(A) と(B) の合計重量 に基づいて、通常30%以下、好ましくは0.1~20 50 刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等

%である。

【0178】本発明の導電性エラストマーは、(A)と (B)、および必要に応じて(C)、(D)、(E)及 び/又は(F)を含有させて溶融混合することにより得 られる。溶融混合する方法としては、通常の方法が用い られる。即ち、一般的にはペレット状、粉体状または液 状の(A)と(B)、および必要に応じて(C)、

(D)、(E)及び/又は(F)を適切な混合機、例え ばヘンシェルミキサー等で混合して後、押出機で溶融混 (誘導体) (メラミンシアヌレートなど) と (イソ) シ 10 合 (溶融温度は通常140~350℃) してペレット化 する方法が適用できる。溶融混合時の各成分の添加順序 には特に限定はないが、例えば、O(A)と(B)、お よび必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は (F) を一括してプレンド・溶融混合する方法、②少量 の(A)と(B)、および必要に応じて(C)、

> (D)、(E)及び/又は(F)をプレンド・溶融混合 した後、残りの(A) をブレンド・溶融混合する方法、 3少量の(B)と(C)、および必要に応じて、

(D) 、 (E) 及び/又は (F) をプレンド・溶融混合 20 した後、残りの(C)と(A)をプレンド・溶融混合す る方法等が挙げられる。これらのうち②及び③の方法 は、マスターパッチ法又はマスターペレット法と呼ばれ る方法である。これらの方法のうち、(A)と(B)、 および必要に応じて(C)、(D)、(E)及び/又は (F)を均一に溶融混合させる観点から好ましいのは② 及び3の方法である。

【0179】本発明の導電性エラストマーの成形方法と しては射出成形、圧縮成形、カレンダ成形、スラッシュ 成形、回転成形、押出成形、プロー成形、フィルム成形 (キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等 が挙げられ、目的に応じて単層成形、多層成形あるいは 発泡成形等の手段も取り入れた任意の方法で成形でき る。本発明の導電性エラストマーを用いてなる成形体 は、優れた機械的強度及び導電性性を有すると共に、良 好な塗装性及び印刷性を有する。

【0180】該成形体を塗装する方法としては、例え ば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電ス プレー塗装、浸渍塗装、ローラー塗装、刷毛塗り、電着 塗装等が挙げられるが、これらに限定されるものではな い。塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂 塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹 脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料、アクリル樹脂塗 料、ウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に 用いられる塗料が挙げられる。塗装膜厚(乾燥膜厚) は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10 $\sim 50 \mu \text{ m}$ σ σ σ σ

【0181】また、該成形体に印刷する方法としては、 一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法で あればいずれも用いることができ、例えば、グラビア印 が挙げられる。印刷インキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。更に、本発明の 導電性エラストマーは、通常の塗料や溶剤(例えば、キ シレン、トルエン)等に添加して導電性を付与する塗料 としても用いることができる。

【0182】本発明の導電性エラストマーは、導電性、低比重、成形性、機械的強度等に特に優れるので、各種成形法 [射出成形、圧縮成形、カレンダ成形、スラッム成形、回転成形、押出成形、プロー成形、フィルム等)等」で成形され、得られた成形体、または、必要によよりさらに塗装又は印刷が施された成形物品は、各種用途との入ば電気・電子部品、家電・OA機器・ゲーム機器用のハウジング製品、各種ローラー(複写機用帯電コーなど)、ICトレー等の各種プラスチック容器、LSI、IC等の包装材料(フィルム等)、床材用シート、人工芝、マット、自動車部品、電磁波シールド材等の導電性を必要とする各種用途の成形材料として好適に用いることができる。

[0183]

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において部は重量部を示す。

【0184】製造例1

ステンレス製オートクレープに、熱減成法で得られたポリプロピレン (Mn: 2,500、密度0.89、炭素数1,000個当たりの二重結合量:10.5個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.90)85部と無水マレイン酸15部とを仕込み、窒素ガス雰囲気下、200℃で溶融し、200℃で20時間反応を行った。その30後、未反応の無水マレイン酸を減圧下留去して、酸変性ポリプロピレン(a1①)を得た。(a1①)の酸価は39.8、Mnは、2,800であった。

【0185】製造例2

ポリプロピレンをエチレン/プロピレン共重合体(エチレン含量:2重量%、Mn:2,000、密度0.8 9、炭素数1000個当たりの二重結合量:11.8 個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.92、)に 代えた以外は、製造例1と同様にして、酸変性エチレン /プロピレン共重合体(a1②)を得た。(a1②)の 40 酸価は42.3、Mnは2,200であった。

【0186】製造例3

ポリプロピレン85部をポリプロピレン(Mn:10,000、密度0.89、炭素数1000個当たりの二重結合量:13.0個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.80)90部に、無水マレイン酸の仕込量を10部に代えた以外は製造例1と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a13)を得た。(a13)の酸価は5.0、Mnは10,200であった。

【0187】製造例4

ポリプロピレン85部をポリプロピレン(Mn:1,500、密度0.89、炭素数1000個当たりの二重結合量:13.9個、1分子当たりの二重結合の平均数:1.95)80部に、無水マレイン酸の仕込量を20部に代えた以外は製造例1と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a140)を得た。(a140)の酸価は55.3、Mnは1,600であった。

46

【0188】製造例5

ステンレス製オートクレーブに、(a1①) 87部と12-アミノドデカン酸13部を仕込み、200℃で溶融し、200℃、2時間、10mmHg以下の条件で反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a2①)を得た。(a2①)の酸価は32.1、Mnは3,100であった。【0189】製造例6

ステンレス製オートクレープに、(a1③) 97部、 E ーカプロラクタム3部と水3部を仕込み、窒素ガス雰囲気下、200℃で溶融し、200℃、2時間反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a2②)を得た。(a2②)の酸価は4.5、Mnは11,000であった。【0190】製造例7

(a1①) 87部を(a1②) 83部に、12-アミノドデカン酸の仕込量を17部に代えた以外は製造例5と同様にして、酸変性ポリプロピレン(a2③)を得た。(a2③)の酸価は50.0、Mnは1,800であった

【0191】製造例8

ステンレス製オートクレープに、(a1 ①)94部とエタノールアミン6部とを仕込み、窒素ガス雰囲気下、180℃で溶融し、180℃、2時間反応を行った。その後、未反応のエタノールアミンを減圧下、180℃、2時間で留去して、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3 ①)を得た。(a3 ①)の水酸基価は37.6、アミン価は0.01、Mnは2,900であった。

【0192】製造例9

(a1①) 94部を(a1③) 97部に、エタノールアミンの仕込量を3部に代えた以外は製造例8と同様にして、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3②)を得た。(a3②)の水酸基価5.0、アミン価は0.00、Mnは10,000であった。

【0193】製造例10

(a1①) 94部を(a1②) 93部に、エタノールアミンの仕込量を7部に代えた以外は製造例8と同様にして、ヒドロキシル基を有する酸変性ポリプロピレン(a3③) を得た。(a3⑤) の水酸基価50.0、アミン価は0.01、Mnは1,900であった。

【0194】製造例11

ステンレス製オートクレーブに、(a1③) 70部とエ チレンジアミン30部を仕込み、窒素ガス雰囲気下、1 50 80℃で溶融し、180℃、2時間反応を行った。その 後、過剰のエチレンジアミンを減圧下、180 ℃、2 時間で留去して、アミノ基を有する酸変性ポリプロピレン $(a4 \bigcirc 0)$ を得た。 $(a4 \bigcirc 0)$ のアミン価 5.0 、Mn は 10.00 であった。

【0195】製造例12

(a13) 70部を(a14) 60部に、エチレンジアミンの仕込量を40部に代えた以外は製造例11と同様にして、アミノ基を有する酸変性ポリプロピレン(a42) を得た。(a42) のアミン価50.0、Mnは1,700であった。

【0196】製造例13

ステンレス製オートクレーブに、 (a1①) 45部、M nが3,300であるポリエチレングリコール (b1 ①) (体積固有抵抗値: $1\times10^7\Omega\cdot cm$)55部、酸化防止剤 (「イルガノックス1010」、チバガイキー社製、以下同じ。)0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによって、プロックポリマー (A1)を得た。 (A1)のMnは20,000、Nnは3.3であった。

【0197】製造例14

ステンレス製オートクレープに、(a1④) 58 部、M nが1、500 である α 、 ω ージアミノポリエチレングリコール(b2①)(体積固有抵抗値: 3×10^7 Ω・cm) 42 部、酸化防止剤0. 3 部及びテトラブチルジルコネート0. 5 部を仕込み、230 $\mathbb C$ 、1 mmHg以下の減圧下の条件で3 時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13 と同様の操作を行いブロックポリ 30 マー(A2)を得た。(A2)のMnは27,000、Nnは8.7であった。

【0198】製造例15

ステンレス製オートクレープに、 (a2①) 51部、 (b1①) 49部、酸化防止剤0.3部及び酢酸亜鉛0.5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー (A3①) を得た。 (A3①) のMnは26,000、Nnは4.1であった。

【0199】製造例16

た。

ステンレス製オートクレーブに、 (a 2 ②) 75部、M nが8,000であるポリエチレングリコール (b 1 ②) (体積固有抵抗値:1×10°Ω・cm) 25部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー (A 3 ②) を得た。 (A 3 ②) のMnは60,000、Nnは3.2であっ

【0200】製造例17

ステンレス製オートクレープに、(a 2 ③)65部、Mnが1,200であるポリエチレングリコール(b 1 ③)(体積固有抵抗値:2×10°Ω·cm)35部、酸化防止剤0.3部及び酢酸亜鉛0.5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いプロックポリマー(A 3 ⑤)を得た。(A 3 ⑤)のMnは8,000、Nnは2.7であった。

10 【0201】製造例18

ステンレス製オートクレープに、(a2①)46部、M nが1, 200である α 、 ω - ジアミノポリエチレングリコール(b2②)(体積固有抵抗値: $8\times10^{\circ}\Omega$ ・cm)54部、酸化防止剤0. 3部及びテトラブチルジルコネート0. 5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー(A4)を得た。(A4)のMnは35, 000、Nnは8. 1であった。

【0202】製造例19

(b1の) 及びMD I を反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール (b3の) (NCO含量: 3.0%、体積固有抵抗値: $1\times10'\Omega\cdot cm$) 50 部と (a3の) 50 部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、プロックポリマー (A5の) を得た。 (A5の) のMnは32,000、Nnは5.4であった。

【0203】製造例20

(b1③) 及びMDIを反応させて得たイソシアネート変性ポリエチレングリコール (b3②) (NCO含量: 1.2%、体積固有抵抗値: $1\times10^{\circ}\Omega\cdot cm$) 26 部と (a3②) 74部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、ブロックポリマー (A5②) を得た。 (A5②) のMnは45,000、Nnは2.5であった。

【0204】製造例21

(b13) 及びMDIを反応させて得たイソシアネート 40 変性ポリエチレングリコール (b33) (NCO含量: 7.0%、体積固有抵抗値:2×10°Ω・cm)35 部と(a33)65部とを二軸押出機にて200度、滞留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタイズすることにより、プロックポリマー(A53)を得た。(A53)のMnは15,000、Nnは4.8であった。

【0205】製造例22

50

(b2**③**) 及びMDIを反応させて得たイソシアネート 変性ポリエチレングリコール (b3**④**) (NCO含量: 1.3%、体積固有抵抗値:5×10^tΩ·cm)25

部と(a4①) 75部とを二軸押出機にて200度、滞 留時間30秒で混練し、ストランド上に取り出しペレタ イズすることにより、プロックポリマー (A 6) を得 た。(A6)のMnは47,000、Nnは2.5であ った。

【0206】製造例23

ステンレス製オートクレープに、(a42)57部、M nが1, 700である α 、 ω -ジエポキシポリエチレン グリコール (b36) (体積固有抵抗値:1×10'Ω ル0.5部を仕込み、230℃、1mmHg以下の減圧 下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以 下、製造例13と同様の操作を行いブロックポリマー (A7) を得た。 (A7) のMnは17, 000、Nn は5.0であった。

【0207】製造例24

ステンレス製オートクレープに、 ϵ -カプロラクタム 2 4部、テレフタル酸2部、酸化防止剤0.3部及び水2 部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間 加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価11 20 2のポリアミドオリゴマー34部を得た。これにMnが 2,000であるポリエチレングリコール(体積固有抵 抗値:5×10'Ω・cm)66部、及びテトラプチル ジルコネート0. 5部を加え、230℃、1mmHg以 下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得

た。以下、製造例13と同様の操作を行い高分子型帯電 . 防止剤 (D4①) を得た。 (D4①) のMnは30,0 00、Nnは6.1であった。

【0208】製造例25

ステンレス製オートクレープに、12-アミノドデカン 酸37部、アジピン酸2部及び酸化防止剤0.3部を仕 込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹 拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価107のボ リアミドオリゴマー42部を得た。これにMnが2,0 ・cm) 43部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニ 10 00であるポリエチレングリコール(体積固有抵抗値: 5×10'Ω·cm) 58部、及び酢酸ジルコニル0. 5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件 で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例 13と同様の操作を行い高分子型帯電防止剤 (D42) を得た。 (D42) のMnは32,000、Nnは6. 4であった。

> 【0209】実施例1~20、比較例1~10 表1及び表2に記載の配合処方に基づいて、各成分をへ ンシェルミキサーで3分間プレンドした後、ベント付き 2軸押出機にて、240℃、100 r pm、滞留時間5 分の条件で溶融混練して、本発明の導電性エラストマー (実施例1~20) 及び比較の樹脂組成物 (比較例1~ 10)を得た。

[0210]

【表 1 】

I —	A1 A2 A3①	70	70	3	4	5	6	7	8		4.0	_		_		1 44	1		4.5	1	_
I —	A2 A3①	70	70		I				<u> </u>	9	10	11	12	13	14	15	116	17	118	19	20
I —	A3 ①		70	1		<u>L</u>				Π	1	T	30		10		1			1	
I —				<u> </u>												20	\Box			t	
(F)			70							Г	1					10		\vdash	1	
i La	A3(2)				70				1	1						 		10		\vdash	_
	A3(3)					70				1								-	10	\vdash	
プロックポリマー(A)	A4						70	一 一		1		 		50		\vdash		_	Ë	10	
<u> </u>	A5(1)							70	1						_			\vdash		- <u>``</u>	10
1	A5(2)				Г				70						_		Н	Н		\vdash	ٺ ا
1	A5(3)			1						70						_					—
ľ	A6										70		\vdash				Н		\vdash	_	
	A7								1		Ť	70		_		H			-	-	\vdash
	B(1)	30			30						30	H		50	30	_		30		\vdash	30
導電性物質 (B)	B(2)	$\neg \neg$	30			30		30		30		Н	70		-	40	-		30	\vdash	-
	B(3)			30			30	-	30	-		30				-	70	-	30	30	
	C1(1)	\neg					-		-					-	60	40	20	\dashv	80	80	
l (7	C2(1)								_			\vdash	-	\dashv		70	20	60		-	\vdash
熱可塑性樹脂(C) (C)	C5(1)										_					-	-			1.8	-
l Ta	C6(1)	ヿ	\neg									\vdash	\dashv					-	\dashv	1.8	
[C70																		-	\dashv	5.0
アルカリまたはアルカ	D2(I)	_			0.05		0.1	0.4				0.1		┰	0.5	\dashv	-			1.5	3.0
	D2(2)	7		_	-		<u> </u>				_				-:-	┪	\dashv	1.0		1.5	_
	D10)	\neg	\neg	0.5		1.5	_	_	0.1		0.1	-	\dashv			0.1			┥		0.2
	D4①	_	_				-1		<u> </u>		<u> </u>				\dashv	'.' 		5.0		-	씍
SL 4 S 4 S S	D4(2)	- 1				_		-				\dashv		\dashv				"." 	20		

	-	_					11.				
		<u> </u>		_			校例		_		~
		<u> </u>	2	3	14	5	6	7	В	8	10
	A1							<u> </u>	<u></u>	L	<u> </u>
	A2	L	<u> </u>		<u>L</u>	<u> </u>					
	(DEA										
	A3②										
	A3(3)										
ブロックポリマー(A)	A4							Г			
	A5(1)										
	A5(2)										
	A53										
	A6										
	A7										
	B(I)	30				30			30		
導電性物質(B)	B(2)		30		30		30			30	
	B (3)			30				30			30
	C1(1)						60		60		60
	C2(1)							60		60	
胁可塑性樹脂(C)	C6①			70					5.0	1.2	
	C6 ①				70					1.8	
	C7(1)					70					9.0
アルカリまたはアルカ	D2()		0.2							1.5	
リ土類金属の塩(D2)	D2(2)						1.0				
界面活性剂(D1)	D1 (1)				0.1			1.0			
高分子型帯電	D4(1)	70					10		10		10
防止剂(D4)	D4(2)		70					10		10	

【0212】なお、表1及び表2における導電性物質、 熱可塑性樹脂、アルカリ若しくはアルカリ土類金属の塩 及び界面活性剤は以下の通りである。

BΦ: チタン酸カリウムウイスカ {商品名: デントール WK200B、大塚化学 (株) 製、短軸0.4~0.7 μm、長軸10~20μm}

B②:酸化チタンウイスカ {商品名:FT-1000、石原産業 (株) 製、短軸0.05~0.1、長軸3~6}

B ③: カーボンブラック (商品名: ケッチェンブラック E C、ライオン (株) 製、一次体積平均粒子径 0.02 5 μ m}

C1①:ポリプロピレン {商品名: J609H、グランドポリマー (株) 製、MFR9 (JIS K7210: 1999 B法、温度230℃、荷重2. 16kg f)、融点160~165℃ (DSC法) }

f)、 融点160~165℃ (DSC法) }
C2①: ABS樹脂 (商品名: ABS110、テクノポリマー (株) 製MFR25 (JIS K7210:19
99 B法、温度220℃、荷重1.00kgf) }
C5①: ポリアミド (商品名: ノバミッド1012C
2、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製 }
C6①: ポリエステル (商品名: ノバドゥール5010
R5、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、

融点:224℃、(DSC法)}

C7①:ポリアセタール {商品名:ユピタールF25、 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、MFR 16 (JIS K7210:1999 B法、温度19 0℃、荷重2.16kgf、融点:165℃、(DSC 法))

D1①: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

D2①: 塩化リチウム

D 2 (2): 酢酸カリウム

30 D1①、D2①及びD2②はプロックポリマー製造時 (親水性ポリマー(b)と同時)に添加した。

【0213】性能試験

本発明の導電性エラストマー(実施例1~20)及び比較の樹脂組成物(比較例1~10)を射出成形機を用い、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で試験片を作成し、これを用いて、衝撃強度、曲げ弾性率、表面固有抵抗値、体積固有抵抗値、水洗後の表面固有抵抗値、一次密着性、耐水性及び塗着効率の評価を行った。また、圧縮成形機を用い、温度200℃、圧力20kg / cm¹、時間30秒間で試験片を作成し、これを用いて表面固有抵抗値の評価を行った。これらの結果を表3に示す。

[0214]

【表3】

	樹脂機	核強度		導	【性		塗装性			
	新華強度	曲げ 弾性平	表面固有 提技量1)	表面固有 抵抗镰2)	体被固有 抵抗機	水洗袋の 表面固有 抵抗値	一次密着 住	耐水性	能验 效率	
	(J/m)	(MPa)	(₽)	(Q)	(Ω·cm)	(᠒)			(%)	
実施例1	NB	310	2 × 10 ²	3×10 ^t	5×10 ²	7×10 ²	100/100	100/100	91	
実施例2	NB	250	2 × 10 ²	2×10 ^t	6×10³	1 × 10 ⁴	100/100	100/100	92	
実施例3	NB	260	6 × 10 ²	8×10 ²	9×10 ²	7×103	100/100	100/100	93	
実施例4	NB	200	2 × 10 ³	2×101	1 × 10 ⁴	1 × 10 ⁴	100/100	100/100	91	
実施例5	NB	250	2 × 10 ³	6×10 ³	9×10 ³	1×10 ⁴	100/100	100/100	93	
安监例6	NB	290	4 × 10 ²	5×10 ²	2×101	6×10³	100/100	100/100	92	
実施例7	NB	280	1 × 10 ³	3×10,	4×103	9×10³	100/100	100/100	63	
実监例8	NB	240	3 × 103	3×103	6 × 103	8×103	100/100	100/100	81	
実施例9	NB	180	4 × 104	6×104	4 × 10 ³	5×10 ³	100/100	100/100	82	
実施例10	NB	210	2 × 10 ³	2 × 10 ²	8×10 ²	3×10 ³	100/100	100/100	90	
実施例では	NB	210	2 × 103	2 × 10 ³	9×103	1 × 10 ⁴	100/100	100/100	89	
実施例12	NB	240	6×10 ²	5×10 ²	2×10 ²	7×10 ²	100/100	100/100	87	
突施例13	NB	270	8 × 10 ¹	8 × 10 ²	2 × 103	8 × 10 ³	100/100	100/100	85	
支连例14	8	1,500	3 × 10 ³	5×10 ⁷	1 × 10 ⁸	9×10 ⁴	100/100	100/100	87	
実施例15	a	1,300	2 × 10'	2×107	8×10	3 × 10 ⁴	100/100	100/100	90	
突集例16	9	1,100	1 × 10 ¹	1 × 107	2 × 10 ⁷	9 × 10 ⁴	100/100	100/100	92	
突集例17	150	3,000	7 × 10'	6 × 10 ⁷	1 × 10 ⁸	9×10 ⁸	100/100	100/100	86	
夹监例18	6	1,500	4×10'	7×10 ⁷	9 × 10 ³	5×10 ⁴	100/100	100/100	88	
突旋例19	7	1,450	5×10'	5×10	1 × 10°	5×104	100/100	100/100	85	
実施例20	7_	1,400	6 × 10 ⁷	7×10 ¹	1 × 10 ⁸	8 × 10 ²	100/100	100/100	88	
比較例1	NB	310	7×10°	8×10°	1 × 10 ¹⁰	8×10 ¹⁰	90/100	85/100	84	
比較例2	NB	320	3×10"	5×10°	9×10°	4 × 10 ¹⁰	85/100	83/100	68	
比較例3	4	980	8×1014	9×10 ¹⁴	4×10 ¹⁵	9×10 ¹⁵	85/100	B8/100	50	
比較例4	80	2,100	1 × 1015	3×1018	9 × 10 ¹⁸	1 × 10 ¹⁸	90/100	80/100	45	
比較例5	7	1,400	2×1016	2×10 ¹⁶	3×1014	2×10 ¹⁶	80/100	75/100	47	
比較例6	98	2,200	4×1019	6 × 1012	9×1013	1 × 10 ¹⁴	93/100	89/100	60	
比較例7	5	1,000	2×1013	3×1013	1 × 1014	3 × 1014	84/100	B1/100	64	
比較例8	7	1,500	2×1012	7×1012	8 × 1013	8 × 10 ¹³	88/100	84/100	60	
比較例9	106	2,100	6×1012	1 × 1014	3×1014	1 × 10 ¹⁴	90/100	85/100	61	
比較例10	4	1,100	7×1014	9×10 ¹⁴	3×1018	9 × 10 ¹⁵	92/100	87/100	59	

1)射出成形した試験片で創ま 2)圧縮成形した試験片で測定

【0215】なお、各試験は以下の方法で行った。

(1) 衝擊強度 :ASTM D256-81 (/ ッチ付、3.2mm厚) Method Aにて測定。 :ASTM D790-81試験 (2)曲げ弾性率 片(10×4×100mm)、支点間距離60mm 【0216】(3)表面固有抵抗值:試験片(100× 100×2mm) を用い、超絶縁計「東亜電波工業 (株) 製、以下同じ] により23℃、湿度50%RHの 雰囲気下で測定した (ASTM D257-78に準 拠)。

(4) 体積固有抵抗値:試験片(100×100×2m m) を用い、超絶縁計により23℃、湿度50%RHの 40 雰囲気下で測定した(ASTM D257-78に準 拠)。

(5) 水洗後の表面固有抵抗値:試験片 (100×10 0×2mm)を23℃、流水で水洗し、順風乾燥機で8 0℃で3時間乾燥した。水洗・乾燥の操作を10回繰り 返し、超絶縁計により23℃、湿度50%RHの雰囲気 下で測定した (ASTM D257-78に準拠)。 【0217】(6) 塗装試験 :試験片(100× 100×2mm)をアースし、空気流併用静電霧化静電

ベル型自動静電塗装装置]で静電塗装を行った(印加電 30 圧=-90KV、吐出量=100cc/分、回転数=2 4,000rpm、霧化頭径=70mm、2液ウレタン 塗料:日本油脂(株)製ハイウレタン#5000を使 用)。塗装板を80℃で2時間、焼き付け処理した後、 以下の試験を行った。

一次密着性: 塗装板の塗膜面について JIS K540 0 (1990年) の碁盤目テープ法試験を行った。

耐水性 :塗装板を50℃の温水に240時間浸漬 後、JISK 5400 (1990年) 碁盤目テープ法 試験を行った。

塗着効率 :以下の式に従って求めた。

[0219]

塗着効率=(試験片の塗装後重量-試験片の塗装前重 量)×100÷(塗出した塗料の絶乾重量)

【0218】表3から明らかなように、本発明の導電性 エラストマーは導電性及び塗装性に優れている。

【発明の効果】本発明の導電性エラストマーは、優れた 導電性を有し、かつ導電性物質の含有量が比較的少量で あるため、低比重で成形性に優れる。また、機械的強度 に優れ、極めて良好な塗装性を有する等の効果を奏する 塗装機 [日本ランズパーグ(株) 製ターポニアーGミニ 50 ことから極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA012 AA051 AA071 AC022
BB002 BC012 BC032 BC042
BP001 CB002 CF032 CF052
CG012 CH023 CK022 CL022
CL042 CL052 DA016 DA066
DB016 DE046 EG017 EN137
EV187 EV257 FA040 FD010
FD020 FD050 FD070 FD090
FD107 FD116 FD130 FD160
FD180 FD208 FD313 FD317
GQ02
4J031 AA12 AA19 AA34 AA47 AA53
AA55 AB01 AC03 AC05 AC07
AC08 AD01 AE03 AF25 CF03
5G301 DA02 DA18 DA22 DA23 DA24

DA42 DA43 DD10